

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**Escalado de la producción de nanomateriales de
grafeno/óxidos metálicos para su uso como electrodos en
supercondensadores**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

María Seara Martínez

DIRECTOR

Íñigo Larraza Álvarez

Madrid
Ed. electrónica 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Escalado de la producción de nanomateriales de
grafeno/óxidos metálicos para su uso como electrodos en
supercondensadores**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Seara Martínez

Director

Dr. Íñigo Larraza Álvarez

Madrid, 2018

ÍÑIGO LARRAZA ÁLVAREZ, Dr. EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA INFORMA

Que el trabajo de investigación titulado “ESCALADO DE LA PRODUCCIÓN DE NANOMATERIALES DE GRAFENO/ÓXIDOS METÁLICOS PARA SU USO COMO ELECTRODOS EN SUPERCONDENSADORES”, ha sido realizado bajo su dirección en Gnanomat, con el apoyo de la Comisión Europea, la fundación Repsol y del Ministerio de economía y competitividad, y constituye la memoria que presenta Dña. María Seara Martínez para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firma la presente, en Madrid a de de 2018.

Nada como alguien que te quiera hasta cuando estás insoportable

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer al Dr. Íñigo Larraza toda su dedicación, ayuda y apoyo incondicional prestados durante estos años. Gracias por haber confiado en mí y por tu guía en todo momento. Gracias por todo lo que me has enseñado.

Gracias a mis compañeros de grupo, los cuales me han ayudado y apoyado en todo momento: Chus, Amador, mis compañeros de oficina. Merecen un agradecimiento especial la Dra. Alejandra García, Víctor Blanco, Elisa Peña y Sara Ruiz, mis compañeros de laboratorio. Parte de esta tesis es vuestra, sin vuestra ayuda la experimentación no habría sido lo mismo, gracias por estar siempre dispuestos a ayudarme y por los consejos, historias, y buenos momentos que hemos compartido este tiempo. Sois los mejores compañeros que uno pudiera querer. Y a Roberto, el CEO de Gnanomat por permitirme la realización de la tesis en la empresa.

Me gustaría agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad la beca de doctor industrial que se me concedió para poder realizar el doctorado en empresa, así como a proyectos SME Instrument-H2020 y Fondo de Emprendedores-Fundación Repsol por el soporte financiero que ha permitido la realización de la experimentación necesaria.

Agradecer al Dr. Javier García del Centro Nacional de Microscopía Electrónica en Madrid y a la Dra. Laura Pascual del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC por los análisis de microscopía electrónica de transmisión, por proporcionarme ayuda, consejos y enseñarme la técnica. A Javier Agúndez, técnico de la unidad de apoyo del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, por la realización de la difracción de los rayos X, y por su ayuda con la interpretación de los resultados.

Al Dr. Fausto Rubio, director del instituto de Cerámica y Vidrio, porque me ha ofrecido toda su dedicación y esfuerzo. Gracias por estar siempre disponible, por los ánimos y por lo que me has enseñado.

Gracias al Prof. Carlos Negro por haber aceptado ser mi tutor, mi guía y mi vínculo entre el mundo académico y profesional.

A la Prof. M^a Concepción Monte por la paciencia y la ayuda cuando la he necesitado.

Con especial cariño quiero agradecer la oportunidad de poder realizar la tesis en Gnanomat al Dr. Bernardo Herradón y a la Dra. Sénida Cueto. Sin vosotros yo no estaría escribiendo estas líneas ni habría tenido el desarrollo profesional que he tenido.

Gracias a todas las personas que siempre han confiado en mí y me han apoyado en los momentos más difíciles, a esas personas que son difíciles de encontrar: Silvi, Mimi, Rober, Guille, Cris, Miguel, Alba, os quiero.

A los chicos de abajo, Miguel, Willy, Diego, Ricardo y Alberto, con los que he descubierto la parte divertida de la investigación.

Xavi gracias por aguantar todas esas tardes encerrados sin poder salir por estas escribiendo esta memoria. Por ayudarme en todo, por apoyarme, por ser como eres. Te quiero.

Por último, pero lo más importante, quiero agradecer y dedicar este trabajo a mi familia: mis padres, Manuel y Nuria, hermanos, Manu y Nurita y abuelas Tere y Rosario. Durante todo este tiempo han estado a mi lado confiando en mí y dándome todo su cariño. Dándome consejos que quizá al principio no he sabido entender, pero que al final han resultado ser los mejores. Por enseñarme que nunca hay que rendirse, que por muchas dificultades que te ponga la vida y por muchas veces que ésta te tire al suelo, siempre hay que levantarse y seguir luchando. Gracias por creer en mí, os quiero.

Contenido

Índice de Tablas.....	vii
Índice de Figuras.....	xiii
Abreviaturas.....	xxv
Abstract.....	1
Resumen.....	3
Capítulo 1 Introducción y objetivos	7
Capítulo 2 Estado del arte.....	13
2.1. Introducción a la nanotecnología	13
2.2. Clasificación.....	15
2.2.1. Origen	15
2.2.2. Dimensiones	15
2.2.3. Configuración estructural.....	16
2.3. Mercado y aplicaciones de los nanomateriales	17
2.4. Sistemas de acumulación energética.....	20
2.5. Supercondensadores.....	25
2.5.1. Tipos de electrolito ⁵⁵	27
2.5.2. Tipos de electrodo.....	30
2.5.3. Materiales de electrodo	32
2.5.4. Composites de grafeno y óxidos metálicos.....	34
2.6. Síntesis de nanomateriales.....	36
2.6.1. En función de los precursores	36
2.6.2. En función de la morfología	39
2.7. Técnicas in-situ.....	40
2.7.1. Síntesis solvothermal/hidrotermal ⁸⁷	40
2.7.2. Síntesis sol-gel ^{87,89}	41
2.7.3. Reducción de precursores metálicos, coprecipitación	42
2.7.4. Precipitación a partir de disolventes eutécticos profundos.....	44
2.8. Técnicas ex-situ ¹⁰⁵	45
2.9. Resumen de los métodos de síntesis.....	45
Capítulo 3 Descripción experimental.....	49
3.1. Materiales	49

3.2. Síntesis de nanomateriales compuestos a escala de laboratorio	50
3.2.1. Síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno y óxidos de manganeso por oxidación y precipitación de precursores ¹²⁶	51
3.2.2. Síntesis de nanomateriales empleando disolventes eutécticos profundos (DES, <i>Deep eutectic solvents</i>).....	52
3.2.3. Síntesis de nanomateriales a partir de la disolución de los óxidos metálicos en disolventes acuosos ácidos y posterior precipitación.....	56
3.3. Diseño de la planta piloto	59
3.3.1. Ingeniería Conceptual	60
3.3.2. Ingeniería Básica.....	63
3.3.3. Ingeniería de Detalle	66
Diseño de las distintas unidades principales y equipos de la planta piloto	66
Diseño del mezclador de 100 L.....	66
Diseño del mezclador de 5 L.....	80
Diseño del tanque pre-mezclador de 35 L.....	84
Reactor Ultrasonidos	86
Diseño del sistema de filtración	89
Equipos de regulación de temperatura y sistema de envasado	93
Sistema de limpieza.....	93
Lazos de control	95
3.4. Escalado del proceso: disolución de los óxidos metálicos en disolventes acuosos ácidos y posterior precipitación.....	103
3.4.1. Pruebas previas al uso de la planta piloto: sonda de US	103
3.4.2. Pruebas previas al uso de la planta piloto: cambio de disolvente	105
3.4.3. Escalado: estudios de la disolución del óxido metálico	105
3.4.4. Escalado: efecto de los parámetros de sonicación sobre el grafeno.....	106
3.4.5. Escalado: estudios de precipitación.....	107
3.5. Caracterización	109
3.5.1. Caracterización de las disoluciones y disolventes	109
3.5.2. Caracterización estructural, morfológica y química.....	111
Propiedades morfológicas	111
Propiedades texturales	113
Propiedades térmicas	115
3.5.3. Caracterización electroquímica	116
Preparación de electrodos	116
Celdas electroquímicas.....	117
Medidas electroquímicas en corriente continua	118

Capítulo 4 Caracterización de materias primas.....	125
4.1. Bases carbonosas	126
4.1.1. Grafeno: GP-500 GrapheneTech	127
Caracterización textural del grafeno GP-500	127
Estabilidad térmica del grafeno GP-500.....	128
Estudio de la composición por difracción de rayos X (DRX) del grafeno GP-500	129
Medidas de voltametría cíclica del grafeno GP-500	130
Medidas galvanostáticas de carga/descarga del grafeno GP-500.....	131
4.1.2. Grafeno: XG-Sciences C-300	133
Caracterización textural del grafeno C-300	134
Estabilidad térmica del grafeno C-300	135
Estudio de la composición por difracción de rayos X del grafeno C-300	135
Medidas de voltametría cíclica del grafeno C-300.....	136
Medidas galvanostáticas de carga/descarga del grafeno C-300	137
4.1.3. Grafeno: óxido de grafeno reducido de Graphenea.....	139
Caracterización textural del rGO	140
Estabilidad térmica del rGO	140
Estudio de la composición por difracción de rayos X del rGO	141
Medidas de voltametría cíclica del rGO	142
Medidas galvanostáticas de carga/descarga del rGO	143
4.1.4. Comparación de los materiales carbonosos	145
Estabilidad térmica	145
Caracterización electroquímica.....	146
4.2. Descripción de los óxidos metálicos	148
4.2.1. Óxido de zinc, ZnO.....	148
Estabilidad térmica del ZnO.....	149
Estudio de la composición por difracción de rayos X del ZnO.....	149
Medidas de voltametría cíclica del ZnO	150
Medidas galvanostáticas de carga/descarga del ZnO	151
4.2.2. Óxido de manganeso (IV), MnO ₂	153
Estabilidad térmica del MnO ₂	153
Estudio de la composición por difracción de rayos X del MnO ₂	154
Medidas de voltametría cíclica del MnO ₂	155
Medidas galvanostáticas de carga/descarga del MnO ₂	156
4.2.3. Óxido de manganeso (II, III), Mn ₃ O ₄	158

Estabilidad térmica del Mn_3O_4	159
Estudio de la composición por difracción de rayos X del Mn_3O_4	160
Medidas de voltametría cíclica del Mn_3O_4	160
Medidas galvanostáticas de carga/descarga de los Mn_3O_4	162
4.3. Conclusiones	164
Capítulo 5 Síntesis de nanomateriales a escala de laboratorio	167
5.1. Síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno y óxidos de manganeso por oxidación y precipitación de precursores	168
5.1.1. Estudio del rendimiento de las reacciones.....	170
5.1.2. Estructura cristalina y análisis morfológico	171
5.1.3. Caracterización electroquímica de las muestras R1-R6	174
5.1.4. Conclusiones.....	178
5.2. Síntesis de nanomateriales empleando disolventes eutécticos profundos	179
5.2.1. Estudio del efecto de la adición de agua en el comportamiento del disolvente eutéctico profundo	180
5.2.2. DES $\text{ChCl}:\text{G}:\text{W}$ (1:2:1).....	181
Síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno/ MnO_2	181
Síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno/ Mn_3O_4	187
Síntesis de nanomaterial compuesto por grafeno/ ZnO	191
Comparación de resultados	196
5.2.3. DES Ácido malónico: ChCl (1:1).....	199
5.2.4. Conclusiones.....	200
5.3. Síntesis de nanomateriales a partir de la disolución de los óxidos metálicos en disolventes acuosos ácidos y posterior precipitación	201
5.3.1. Aporte de energía: agitación mecánica.....	202
Óxido de zinc	203
Óxido de manganeso (IV), MnO_2	212
5.3.2. Aporte de energía: baño de ultrasonidos	228
5.3.3. Estudio de la ciclabilidad de los materiales.....	231
5.3.4. Conclusiones.....	233
5.4. Selección de la síntesis para escalar	234
Capítulo 6 Síntesis de nanomateriales a escala planta piloto.....	239
6.1. Pruebas previas al uso de la planta piloto	240
6.1.1. Estudio de la adición del hidróxido sódico durante la etapa de precipitación en presencia de sonda de ultrasonidos	241

6.1.2. Variación del disolvente: ácido malónico:agua (1:60)	248
6.2. Estudio del escalado de la preparación de nanomateriales en planta piloto....	255
6.2.1. Estudio de la disolución del óxido metálico.....	256
6.2.2. Escalado: efecto de los parámetros de sonicación sobre el grafeno.....	259
6.2.3. Escalado: estudio de precipitación	261
Grafeno/ZnO.....	263
Grafeno/MnO ₂	267
6.3. Experimentos preliminares con volúmenes de 15 L	275
6.4. Conclusiones	278
Capítulo 7 Viabilidad económica del proyecto	283
7.1. Estimación de los costes de producción (CP)	283
7.1.1. Costes directos (CD) (50-60% de CP).....	284
Materias primas	284
Mano de obra directa (O, operarios)	285
Tratamiento de residuos	286
Servicios generales	287
Supervisión.....	287
Mantenimiento y reparaciones	287
Suministros operativos.....	288
Laboratorio	288
Patentes y Royalties	288
7.1.2. Costes fijos (FC, <i>Fixed Costs</i>) (15-35% de CP).....	289
Depreciación.....	289
Impuestos locales	289
Seguros	289
Alquileres.....	289
Intereses financieros.....	289
7.1.3. Gastos generales de producción (OV) (5-15% de CP)	290
7.1.4. Gastos generales (GC). (15-25% de CP)	290
Costes de administración.....	290
Distribución y venta	290
Investigación y desarrollo	291
7.1.5. Contingencias. (1-5% de CP)	291
7.1.6. Estimación.....	292
7.1.7. Análisis de sensibilidad	294
Costes vs producción	294

Costes vs solubilidad MO _x	295
Producción vs tiempo de cada lote	295
7.2. Estimación a gran escala	296
7.2.1. Inversión de capital.....	296
7.2.2. Estimación del inmovilizado.....	297
7.2.3. Estimación de costes.....	302
7.2.4. Análisis de sensibilidad	304
7.2.5. Viabilidad del proyecto	304
7.2.6. Análisis de sensibilidad	310
7.3. Conclusiones	313
Capítulo 8 Conclusiones.....	317
8.1. Materias primas	317
8.2. Síntesis a escala de laboratorio	318
8.3. Estudio del escalado de nanomateriales en planta piloto	319
8.4. Viabilidad económica	321
Bibliografía.....	325
ANEXO A.1 Cálculo del número de potencia	III
ANEXO A.2 Métodos para el cálculo del número de operarios necesarios en una instalación.....	V
ANEXO A.3 Depreciación.....	VII
ANEXO A.4 Estimación de la inversión de capital	IX

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Características más importantes de distintos ESS ⁴⁸ (Tabla modificada).	24
Tabla 2.2. Clasificación y propiedades de electrolitos.	29
Tabla 2.3. Comparación de propiedades de distintos materiales carbonosos.....	33
Tabla 2.4. Resumen de las ventajas y de las desventajas de los materiales usados como electrodos ⁸² (Tabla modificada).	35
Tabla 2.5. Metodologías para la obtención de nanomateriales.	37
Tabla 2.6. Resumen de las técnicas principales de preparación de NMs.	46
Tabla 3.1. Materiales empleados en el análisis electroquímico.	49
Tabla 3.2. Materias primas empleados en la síntesis de nanomateriales.	50
Tabla 3.3. Características de composición y concentración de las síntesis realizadas mediante reacciones redox sobre grafeno.....	52
Tabla 3.4. Solubilidad (en ppm) de algunos óxidos metálicos (MO _x) en distintos DES (Tabla modificada). ¹²⁸ (ChCl: Cloruro de colina; U: urea; AM: ácido malónico; EG: etilenglicol).	53
Tabla 3.5. Síntesis realizadas con el DES ChCl:G:W (1:2:1).	55
Tabla 3.6. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:6 para la obtención de nanopartículas de ZnO empleando placa de agitación.....	57
Tabla 3.7. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:6 para la obtención de nanopartículas de óxido de manganeso y G/MnO _x empleando agitación mecánica.....	58
Tabla 3.8. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:6 para la obtención de nanopartículas de G/MnO _x empleando baño ultrasonidos. ...	58
Tabla 3.9. Proveedores identificados para equipos a nivel semi-industrial.	61
Tabla 3.10. Resumen de las dimensiones del tanque de 100 L.....	70
Tabla 3.11. Espesor mínimo en función del diámetro nominal. ¹³⁵	71

Tabla 3.12. Dimensiones del agitador y de los deflectores (tamaño y ubicación).	73
Tabla 3.13. Propiedades de los fluidos del proceso.....	74
Tabla 3.14. Coeficientes y área de transmisión de calor.....	77
Tabla 3.15. Dimensiones de cada tolva.	80
Tabla 3.16. Resumen de las dimensiones del tanque de 5L.....	81
Tabla 3.17. Dimensiones del agitador.	81
Tabla 3.18. Parámetros de la camisa.	83
Tabla 3.19. Resumen de las dimensiones del tanque pre-mezclador.	84
Tabla 3.20. Dimensiones del agitador.	85
Tabla 3.21. Variables empleadas en el proceso de filtración.	91
Tabla 3.22. Resistencias del equipo de filtración.	92
Tabla 3.23. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:6 para la obtención de nanopartículas de G/MnO _x empleando sonda de ultrasonidos.....	104
Tabla 3.24. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:60 para la obtención de nanopartículas de óxidos de manganeso empleando placa de agitación.	105
Tabla 3.25. Parámetros estudiados en la optimización de la etapa de solubilización.	106
Tabla 3.26. Experimentos realizados con grafeno disperso en agua.	107
Tabla 3.27. Síntesis realizadas en la planta piloto para la obtención de nanomateriales de GP-500/ZnO.....	108
Tabla 3.28. Síntesis realizadas usando diferentes volúmenes en la planta piloto para la obtención de nanomateriales de GP-500/MnO _x	108
Tabla 3.29. Distintas voltametrías cíclicas en función del tipo de material. ¹⁶¹ (Tabla modificada).....	119
Tabla 4.1. Variación de la capacitancia específica (C _e) del electrodo de grafeno GP-500 con la densidad de corriente aplicada.....	132

Tabla 4.2. Variación de la capacitancia específica del electrodo de grafeno C-300 con la densidad de corriente aplicada.	138
Tabla 4.3. Variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente aplicada para el rGO.	144
Tabla 4.4. Comparación de las propiedades electroquímicas de los materiales grafénicos empleados en el trabajo de la tesis doctoral con materiales bibliográficos.	146
Tabla 4.5. Variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente aplicada para el ZnO.	152
Tabla 4.6. Variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente aplicada para el MnO ₂	157
Tabla 4.7. Variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente aplicada para los óxidos de manganeso mixtos.	163
Tabla 5.1. Datos de las síntesis de nanomateriales de grafeno/óxido de manganeso (IV) realizadas en el laboratorio.	170
Tabla 5.2. Resultados de capacitancia de los nanomateriales híbridos sintetizados en función de la proporción del óxido de manganeso (IV), del área superficial y del electrolito.	177
Tabla 5.3. Muestras sintetizadas de grafeno/MnO ₂ en DES ChCl:G:W (1:2:1).	182
Tabla 5.4. Resultados de capacitancia específica calculados a 1 A/g para el material de electrodo grafeno C-300/MnO ₂ , G2 y el material de referencia (grafeno C-300) en KOH 1 M y en Na ₂ SO ₄ 1 M.	186
Tabla 5.5. Comparación de las propiedades electroquímicas de la muestra C-300/MnO ₂ con materiales bibliográficos.	187
Tabla 5.6. Muestras de grafeno/Mn ₃ O ₄ sintetizadas en DES ChCl:G:W (1:2:1).	187
Tabla 5.7. Comparación de las propiedades electroquímicas de la muestra C-300/Mn ₃ O ₄ con materiales bibliográficos.	191
Tabla 5.8. Muestras sintetizadas de grafeno/ZnO en DES ChCl:G:W (1:2:1).	191

Tabla 5.9. Comparación de las propiedades electroquímicas de la muestra grafeno C-300/ZnO con materiales bibliográficos.....	195
Tabla 5.10. Comparación de los distintos materiales obtenidos como material de electrodo de supercondensadores, mediante la síntesis en disolventes eutécticos profundos.	196
Tabla 5.11. Muestras sintetizadas de ZnO.	203
Tabla 5.12. Condiciones de síntesis, ID de la muestra, contenido en óxido (% MO_x), capacitancia específica de los electrodos formados por rGO/ZnO a 1 A/g (C_e) y superficie específica (S_{esp}).....	212
Tabla 5.13. Muestras de MnO_x preparadas adicionando NaOH de forma lenta, masa de las muestras (mg) y contenido en óxido (% MO_x).	213
Tabla 5.14. Muestras de MnO_x preparadas adicionando NaOH de forma rápida, masa de las muestras (mg) y contenido en óxido (% MO_x).	218
Tabla 5.15. Contenido en óxido (% MO_x), capacitancia específica de los electrodos formados por grafeno/ MnO_x a 1 A/g (C_e) y superficie específica (S_{esp}).	224
Tabla 5.16. Capacitancia específica de los electrodos formados por óxidos de manganeso a 1 A/g (C_e) y superficie específica (S_{esp}).	225
Tabla 5.17. Contenido en óxido (% MO_x), capacitancia específica de los electrodos formados por GP-500/ MnO_x a 1 A/g (C_e) en KOH 1M.....	231
Tabla 5.18. Retención de la capacitancia de los nanomateriales híbridos y de los óxidos de manganeso obtenidos en presencia de agitación mecánica tras 500 ciclos.	233
Tabla 5.19. Comparación de los métodos de síntesis empleados en el laboratorio. .	235
Tabla 6.1. Repetición de la Tabla 3.23, donde se recogen los experimentos realizados con la punta de US para sintetizar nanomateriales de G/ MnO_x en el disolvente formado por ácido malónico:agua en proporción molar 1:6. La velocidad lenta fue igual a 0.43 L/h.	243
Tabla 6.2. Imágenes de TEM y fases cristalinas de las muestras híbridas de G/ MnO_x sintetizadas en presencia de sonda de ultrasonidos bajo diferentes condiciones.	245

Tabla 6.3. Contenido en óxido (% grafeno/MnO _x), capacitancia específica de los electrodos formados por grafeno/óxidos de manganeso a 1 A/g en KOH 1M.	247
Tabla 6.4. Cantidades de hidróxido requeridas para precipitar partículas disueltas en 1 L de disolvente.	248
Tabla 6.5. Imágenes de microscopía electrónica y fases cristalinas de las muestras de nanopartículas de MnO _x preparadas con el disolvente ácido malónico:agua (1:60). Arriba se muestran las nanopartículas precipitadas con una adición lenta de NaOH, y abajo con la adición instantánea.	251
Tabla 6.6. Capacitancia específica (C _e) de los electrodos de MnO _x sintetizados en el disolvente ácido malónico:agua (1:60) a 1 A/g en KOH 1 M.	254
Tabla 6.7. Precio de los óxidos Mn ₃ O ₄ comerciales.	255
Tabla 6.8. Propiedades de las muestras de los nanomateriales conformados por grafeno y ZnO obtenidos en la planta piloto.	264
Tabla 6.9. Propiedades de las muestras de los nanomateriales conformados por grafeno y óxidos de manganeso obtenidos en la planta piloto con NaOH 2.5 M.	268
Tabla 6.10. Propiedades de las muestras de los nanomateriales conformados por grafeno y óxidos de manganeso obtenidos en la planta piloto con NaOH 5 M.	269
Tabla 6.11. Propiedades de las muestras de los nanomateriales conformados por grafeno y óxidos de manganesos obtenidos en la planta piloto.	275
Tabla 7.1. Costes de las materias primas del proceso para una producción de 100 kg/año.	285
Tabla 7.2. Estimación del tiempo de cada lote.	286
Tabla 7.3. Resumen de los costes de producción.	292
Tabla 7.4. Comparación de los costes de producción.	293
Tabla 7.5. Estimación de la inversión de capital para una planta de 5 ton/año, según la regla de Williams.	298
Tabla 7.6. Estimación de costes de capital según el método AACE.	298
Tabla 7.7. Distribución de la inversión del capital total para una planta industrial tipo sólido/fluido según Peters y Timmerhaus.	301

Tabla 7.8. Mano de obra directa calculada por diferentes métodos.....	302
Tabla 7.9. Distribución de los costes según valores bibliográficos.....	303
Tabla 7.10. Tasa de descuento en función del riesgo de la inversión.....	308
Tabla 7.11. Tabla de los parámetros del estudio de viabilidad.....	308
Tabla 7.12. Influencia de la tasa de descuento y el margen de beneficio de ventas sobre el VAN.....	311
Tabla 7.13. Influencia de los costes de producción y el margen de beneficio de ventas sobre el VAN.....	311
Tabla A2.1. Factor K de la correlación de Cevdalli y Zaidman.....	VI
Tabla A3.1. Depreciación por el método MACRS.....	VIII
Tabla A4.1. Características resumen de cada clase.....	IX
Tabla A4.2. Datos del análisis de viabilidad en M€.....	XII

Índice de Figuras

Figura 2.1. Ejemplos de estructuras con sus rangos de dimensiones típicas. ¹⁰	13
Figura 2.2. Efecto del tamaño en el color del oro y de la plata. ¹⁶	14
Figura 2.3. Clasificación de los NMs según sus dimensiones. ²²	16
Figura 2.4. Principales aplicaciones de nanomateriales en la actualidad. ²³	17
Figura 2.5. Consumidores de nanomateriales en distintos sectores. ²³	19
Figura 2.6. Previsiones del mercado de nanomateriales en 2020. ³⁰	20
Figura 2.7. Batería ión-Litio. ³³	21
Figura 2.8. Celda de combustible. ⁴²	21
Figura 2.9. Supercondensador. ⁴³	22
Figura 2.10. Gráfica de Ragone simplificada donde se muestra la potencia específica vs energía específica para distintos dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica. ⁴⁵	23
Figura 2.11. Componentes de un supercondensador comercial cuyos electrodos en este caso están compuestos por carbón poroso. ⁵⁴	26
Figura 2.12. Densidad energética de distintos materiales en celdas de dos electrodos en función de la capacitancia. ⁵⁹	29
Figura 2.13. Diagrama esquemático de un supercondensador EDLC. ⁶⁰	30
Figura 2.14. Diagrama esquemático de un supercondensador pseudocondensador (M representa el átomo metálico). ⁶³	31
Figura 2.15. Esquema de un híbrido formado por grafeno/MO _x . ⁸²	36
Figura 2.16. Esquema de los métodos de producción de grafeno más habituales. Cada método ha sido evaluado en términos de calidad de grafeno (G), coste (C), (un valor bajo corresponde a un alto coste de producción), escalabilidad (S), pureza (P) y rendimiento (Y) del proceso de producción global. ⁸⁵	38

Figura 2.17. Resumen de varias técnicas de síntesis para dos clases de híbridos: (1) Grafeno o derivados (rGO y GO) decorado con nanopartículas y (2) nanopartículas envueltas por grafeno o sus derivados. ⁸⁶	39
Figura 2.18. Esquema de la reacción sol-gel.....	41
Figura 2.19. Esquema de una onda acústica. ⁹⁴	42
Figura 2.20. A la izquierda, fórmula química del cloruro de colina, a la derecha fórmula química de la urea.....	44
Figura 3.1. Proceso de sonicación realizado con una sonda de ultrasonidos Hielscher.	54
Figura 3.2. Diagrama de bloques del proceso.	61
Figura 3.3. Diferencias entre dispositivos empleados a distintas escalas.	62
Figura 3.4. Estimación de la producción.	62
Figura 3.5. Diagrama de flujo del proceso de síntesis.	63
Figura 3.6. Volúmenes de reacción necesarios para llevar a cabo la síntesis con una concentración del MO _x en el disolvente de 1 g/L.	67
Figura 3.7. Volúmenes de reacción necesarios para llevar a cabo la síntesis con una concentración del MO _x en el disolvente de 1.5 g/L.	68
Figura 3.8. Volúmenes de reacción necesarios para llevar a cabo la síntesis con una concentración del MO _x en el disolvente de 2 g/L.	68
Figura 3.9. Leyenda de las gráficas de la Figura 3.6, Figura 3.7 y Figura 3.8.	68
Figura 3.10. Esquema del tanque de 100 L (izq.) y foto del tanque (dcha.).	70
Figura 3.11. Tanque de 100 L con serpentín y agitador de hélice de 3 palas.	77
Figura 3.12. Dimensiones de tolvas tronco-piramidales.....	79
Figura 3.13. Tolvas de adición de sólidos.....	80
Figura 3.14. Tanque de 5 L.	83
Figura 3.15. Esquema del tanque pre-mezclador (izq.) e imagen del tanque real (dcha.).....	85

Figura 3.16. Bombas autoaspirantes.....	86
Figura 3.17. Esquema del equipo de sonicación.	87
Figura 3.18. Regulador de presión (izq.) y bomba de tornillo (dcha.).....	88
Figura 3.19. Sonicator Hielscher UIP2000hdT-230.....	88
Figura 3.20. Representación lineal de los resultados obtenidos de filtración.	91
Figura 3.21. Sistema de filtración: filtro prensa.....	92
Figura 3.22. Equipos de regulación térmica (izq.) y sistema de envasado (dcha.).....	93
Figura 3.23. Equipos del sistema de limpieza.....	94
Figura 3.24. Vista general de la planta piloto.....	94
Figura 3.25. Panel principal del software SCADA.....	95
Figura 3.26. Panel de operación de limpieza.....	96
Figura 3.27. Gráfico de parámetros de operación.	96
Figura 3.28. Hoja de recetas.	97
Figura 3.29. Hoja de informe.	97
Figura 3.30. Control interno de la planta piloto.	98
Figura 3.31. Operación con tanque de 5 L recirculando la mezcla por el sonicator. ...	98
Figura 3.32. Operación con tanque de 100 L recirculando la mezcla por el sonicator.	99
Figura 3.33. Operación con tanque de 5 L recirculando.	99
Figura 3.34. Operación con tanque de 100 L recirculando.	100
Figura 3.35. Diagrama P&ID de la planta piloto.....	100
Figura 3.36. Esquema del procedimiento experimental.	109
Figura 3.37. Imagen de turbidímetro Hanna Instruments HI88713.	110
Figura 3.38. Microscopio de transmisión electrónico TEM/STEM (JEOL 2100F).....	113
Figura 3.39. Termobalanza TGA.	115

Figura 3.40. Mezcla del material activo con el aditivo conductor y el conglomerante.	117
Figura 3.41. Electrodo formado por espuma de níquel y material activo.	117
Figura 3.42. Celda de tres electrodos.	118
Figura 3.43. Curvas de carga y descarga de supercondensadores.	120
Figura 4.1. Resumen esquemático del Capítulo 4.	126
Figura 4.2. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del grafeno GP-500.	127
Figura 4.3. Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ del grafeno GP-500.	128
Figura 4.4. Análisis termogravimétrico del grafeno GP-500.	129
Figura 4.5. Difracción de rayos X del grafeno GP-500.	129
Figura 4.6. Voltametría cíclica del GP-500 en KOH 1 M a 5 mV/s.	130
Figura 4.7. Curva de carga/descarga del electrodo grafeno GP-500 en KOH 1 M a 1 A/g entre -1 y 0.2 V.	131
Figura 4.8. Evolución de la capacitancia del grafeno GP-500 con los ciclos de carga y descarga.	133
Figura 4.9. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del grafeno C-300.	134
Figura 4.10. Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ del grafeno C-300.	134
Figura 4.11. Análisis termogravimétrico del grafeno C-300.	135
Figura 4.12. Difracción de rayos X del grafeno C-300.	136
Figura 4.13. Voltametría cíclica del grafeno C-300 en KOH 1 M a 5 mV/s.	137
Figura 4.14. Curva de carga/descarga del electrodo grafeno C-300 en KOH 1 M a 1 A/g entre -1 y 0.2 V.	138
Figura 4.15. Evolución de la capacitancia del material C-300 con los ciclos de carga y descarga.	139
Figura 4.16. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del rGO.	139
Figura 4.17. Isotherma de adsorción/desorción de N ₂ del rGO.	140
Figura 4.18. Análisis termogravimétrico del óxido de grafeno reducido.	141

Figura 4.19. Difractograma de la muestra Graphenea rGO.	142
Figura 4.20. Voltametría cíclica del rGO en KOH 1 M a 5 mV/s.....	142
Figura 4.21. Ciclo de carga/descarga del óxido de grafeno reducido.	143
Figura 4.22. Evolución de la capacitancia del óxido de grafeno reducido con los ciclos de carga y descarga.....	144
Figura 4.23. Comparación de los termogramas de los materiales carbonosos.	145
Figura 4.24. Comparación de la evolución de la capacitancia específica en función de la densidad de corriente aplicada de los materiales carbonosos.	147
Figura 4.25. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del óxido de zinc comercial.....	148
Figura 4.26. Análisis termogravimétrico del óxido de zinc.	149
Figura 4.27. Difracción de rayos X del ZnO.	150
Figura 4.28. Voltametría cíclica del ZnO en KOH 1 M a 5 mV/s.	150
Figura 4.29. Ciclo de carga/descarga del óxido de zinc.....	151
Figura 4.30. Evolución de la capacitancia del óxido de zinc con los ciclos de carga y descarga.	152
Figura 4.31. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del óxido de manganeso (IV) comercial.....	153
Figura 4.32. Análisis termogravimétrico del óxido de manganeso (IV).....	154
Figura 4.33. Análisis termogravimétrico detallado del óxido de manganeso (IV).	154
Figura 4.34. Análisis DRX del óxido de manganeso (IV).	155
Figura 4.35. Voltametrías cíclicas del MnO ₂ a 5 mV/s a) en KOH 1 M y b) en Na ₂ SO ₄ 1 M.....	155
Figura 4.36. Ciclo de carga/descarga del óxido de manganeso (IV) a) en KOH 1 M y b) en Na ₂ SO ₄ 1 M.....	156

Figura 4.37. Evolución de la capacitancia del óxido de manganeso con los ciclos de carga y descarga en cada uno de los electrolitos en los que se han llevado a cabo los experimentos.....	158
Figura 4.38. Imagen de microscopía electrónica de transmisión los óxidos de manganeso mixtos comerciales: a la izquierda se muestra el suministrado por Aldrich y a la derecha el suministrado por Laborat.....	158
Figura 4.39. Análisis termogravimétricos de los óxidos de manganeso mixtos: en negro se muestra el suministrado por Laborat y en azul el suministrado por Sigma Aldrich.	159
Figura 4.40. Análisis de rayos X de los óxidos de manganeso mixtos: en azul se muestra el suministrado por Sigma Aldrich y en negro el suministrado por Laborat.	160
Figura 4.41. Voltametrías cíclicas en KOH 1 M a 5 mV/s de los Mn_3O_4 : en azul el suministrado por Sigma Aldrich, y en negro el material suministrado por Laborat. ...	161
Figura 4.42. Ciclo de carga/descarga de los óxidos de manganeso: en azul el suministrado por Sigma Aldrich, y en negro el material suministrado por Laborat. ...	162
Figura 4.43. Evolución de la capacitancia de los óxidos de manganeso con los ciclos de carga/descarga: en azul el suministrado por Sigma Aldrich, y en negro el material suministrado por Laborat.....	163
Figura 5.1. Esquema del Capítulo 5.	167
Figura 5.2. Estructuras α -, β -, γ -, y δ - MnO_2 . ²¹²	169
Figura 5.3. Análisis termogravimétrico de las muestras R1-R6.....	171
Figura 5.4. Patrones de difracción de rayos X de la muestra R6.	172
Figura 5.5. Diagrama de fases de la estructura cristalina del MnO_2 en función de la concentración de iones potasio y de la temperatura de síntesis. ²¹²	173
Figura 5.6. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra R6.	173
Figura 5.7. Voltametrías cíclicas de las muestras R1-R6 a) en KOH 1 M y b) en Na_2SO_4 1 M.....	175
Figura 5.8. Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 A/g de los materiales de electrodo R1-R6 a) en KOH 1 M y b) en Na_2SO_4 1 M.	176

Figura 5.9. Evolución de la capacitancia específica de los materiales con la densidad de corriente para el electrolito KOH (izq.) y el electrolito Na ₂ SO ₄ (dcha.).	177
Figura 5.10. Estructuras típicas de sales de amonio y donadores de hidrógeno empleados para la síntesis de DES.	179
Figura 5.11. Curva DSC del DES ChCl:G:W (1:2:1).	181
Figura 5.12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los nanomateriales de grafeno C-300/MnO ₂ . A la izquierda se muestra el material G2 y a la derecha, G1.	182
Figura 5.13. Difractograma del nanomaterial G2: grafeno C-300/MnO ₂ . ²⁴³	183
Figura 5.14. Voltametrías cíclicas obtenidas para la muestra grafeno C-300/MnO ₂ , G2 y el material de referencia (grafeno C-300) a) en KOH 1 M y b) en Na ₂ SO ₄ 1 M.	184
Figura 5.15. Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 A/g del material de electrodo grafeno C-300/MnO ₂ , G2 y el material de referencia (grafeno C-300) a) en KOH 1 M y b) en Na ₂ SO ₄ 1 M.	185
Figura 5.16. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los nanomateriales de grafeno C-300/Mn ₃ O ₄ . A la izquierda se muestra el material G4 y a la derecha el G3.	188
Figura 5.17. Difractograma del nanomaterial G4: C-300/Mn ₃ O ₄ .	188
Figura 5.18. Voltametrías cíclicas de la muestra C-300/Mn ₃ O ₄ , G4 y el material de referencia (grafeno C-300), a 5 mV/s.	189
Figura 5.19. Medidas galvanostáticas obtenidos a 1 A/g del material de electrodo grafeno C-300/Mn ₃ O ₄ , G4 y el material de referencia (grafeno C-300).	190
Figura 5.20. Imágenes de TEM de la muestra C-300/ZnO.	192
Figura 5.21. Patrón de difracción de rayos X de la muestra C-300/ZnO.	193
Figura 5.22. Voltametrías cíclicas obtenidas para la muestra grafeno C-300/ZnO, G5 y el material de referencia (grafeno C-300).	194
Figura 5.23. Curvas galvanostáticas obtenidos a 1 A/g del material de electrodo grafeno C-300/ZnO, G5 y el material de referencia (grafeno C-300).	195

Figura 5.24. Evolución de la turbidez de las suspensiones preparadas de ZnO y Mn ₃ O ₄ en ChCl:G:W (1:2:1) y del propio disolvente con el tiempo de sonicación.	198
Figura 5.25. Curva de análisis termogravimétrico de síntesis llevadas a cabo en el disolvente eutéctico malónico:cloruro de colina (1:1).	200
Figura 5.26. Estructuras esquemáticas de los malonatos de manganeso (izq.), de zinc (centro) y del sodio (dcha.).	201
Figura 5.27. Análisis termogravimétrico de los nanomateriales sintetizados compuestos por rGO/ZnO bajo distintas condiciones.	204
Figura 5.28. Imágenes de TEM de los nanomateriales de rGO/ZnO preparados con adición de NaOH lenta a dos concentraciones. Las muestras representadas son 1(a) AZ1, 1(b) AZ2, 1(c) AZ8, 2(a) AZ10 2(b) AZ12 y 2(c) AZ16.	205
Figura 5.29. Difractograma de los nanomateriales de rGO/ZnO preparados con adición de NaOH lenta a dos concentraciones. Las muestras representadas son AZ8 y AZ16.	205
Figura 5.30. Imágenes de TEM de los nanomateriales de rGO/ZnO preparados con adición de NaOH rápida a dos concentraciones. Las muestras representadas son 1(a) AZ3, 1(b) AZ5, 1(c) AZ9, 2(a) AZ15 2(b) AZ17 (otra imagen de la misma muestra) y 2(c) AZ17.	208
Figura 5.31. Difractograma de los nanomateriales de rGO/ZnO preparados con adición de NaOH rápida a dos concentraciones. Las muestras representadas son AZ9 y AZ17.	208
Figura 5.32. Resumen de las morfologías observadas por microscopía electrónica de las nanopartículas de ZnO en función de la molaridad y de la velocidad de adición del NaOH.	209
Figura 5.33. Curvas CV de las muestras rGO/ZnO obtenidas empleando como antisolvente NaOH 1M (AZ8, AZ9) y NaOH 5 M (AZ16, AZ17). También se incluye el material de referencia (ZnO).	210
Figura 5.34. Curvas de carga/descarga de las muestras rGO/ZnO obtenidas empleando como antisolvente NaOH 1 M (AZ8, AZ9) y NaOH 5 M (AZ16, AZ17). También se incluye el material de referencia (ZnO).	211

Figura 5.35. Evolución de una disolución de óxido de manganeso (II, III) comercial con el pH tras adicionar NaOH 1 M de manera lenta para dar lugar a δ -MnO ₂	213
Figura 5.36. Termogramas de las muestras A2, A6, A10 y A14.	214
Figura 5.37. Imágenes de TEM de los nanomateriales de grafeno y óxido de manganeso con hidróxido sódico a) A2; b) A6; c) A10; d) A14. Los difractogramas correspondientes se muestran en e). La velocidad de adición fue lenta.	215
Figura 5.38. Difractogramas de las muestras de GP-500/MnO _x sintetizadas a partir de distintas concentraciones y una adición lenta de NaOH.	216
Figura 5.39. Termogramas de las muestras A4, A8, A12 y A16.	219
Figura 5.40. Imágenes de TEM de los nanomateriales de GP-500/MnO _x con hidróxido sódico a) A4, b) A8, c) A12, d) A16. Los difractogramas correspondientes se muestran en e) La velocidad de adición fue instantánea.	219
Figura 5.41. Difractogramas de las muestras de GP-500 y MnO _x sintetizadas a partir de distintas concentraciones y una adición rápida de NaOH.	220
Figura 5.42. Resumen de las morfologías de los MnO _x de diferentes estados de oxidación sintetizados en función de la concentración del NaOH y la velocidad de adición.	221
Figura 5.43. Voltametrías cíclicas de los electrodos formados por los nanomateriales GP-500/MnO _x precipitados con distintas concentraciones de hidróxido sódico. A la izquierda las curvas correspondientes de los materiales obtenidos con la adición de NaOH lenta y a la derecha con adición de NaOH rápida.	222
Figura 5.44. Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 A/g de los materiales de electrodo preparados con distintas concentraciones de hidróxido sódico. A la izquierda las curvas correspondientes de los materiales obtenidos con la adición de NaOH lenta y a la derecha con adición de NaOH rápida.	224
Figura 5.45. Estructura cristalina del δ -MnO ₂ (izq.) y Mn ₃ O ₄ (dcha.). ²⁸⁵	226
Figura 5.46. Evolución de la capacitancia específica de la muestra A1, δ -MnO ₂ , de la muestra A2, GP-500/ δ -MnO ₂ y del grafeno GP-500 con la densidad de corriente.	227

Figura 5.47. Imágenes de TEM de los nanomateriales de grafeno y MnO_x con hidróxido sódico a) B1, b) B2, c) B5, d) B6 preparadas en presencia de energía ultrasonidos.....	229
Figura 5.48. Difracción de rayos X de óxidos de manganeso obtenidos en presencia de ultrasonidos a distintas concentraciones y velocidades de adición de la base.....	230
Figura 5.49. Evolución de la capacitancia específica de la muestra A1 (azul), $\delta\text{-MnO}_2$, de la muestra A2 (verde), GP-500/ $\delta\text{-MnO}_2$, del grafeno GP-500 (rojo) y del Mn_3O_4 comercial con los ciclos de carga/descarga.....	232
Figura 6.1. Planta piloto empleada para el escalado de la síntesis de producción de nanomateriales.....	240
Figura 6.2. Esquema de las etapas previas al escalado en planta piloto.	241
Figura 6.3. Síntesis con sonda de ultrasonidos.	241
Figura 6.4. Difractogramas de las muestras de grafeno/ MnO_x obtenidas a diferentes molaridades y velocidades de adición de NaOH, a) lenta y b) instantánea.....	244
Figura 6.5. Comparativa de las capacitancias específicas obtenidas para los materiales sintetizados de grafeno/ MnO_x variando la concentración de la base, y el aporte de energía empleado durante la etapa de precipitado. A la izquierda se representan los valores para una adición de NaOH lenta y a la derecha, los datos para una adición instantánea.....	248
Figura 6.6. Difractogramas de los óxidos de manganeso obtenidos en diferentes condiciones de precipitación: molaridad de la disolución de NaOH y velocidades de adición de NaOH, a) lenta y b) instantánea a partir de una disolución de Mn_3O_4 en ácido malónico:agua (1:60).	250
Figura 6.7. Ciclovoltamogramas de los electrodos de MnO_x preparados en ácido malónico:agua (1:60) y en distintas condiciones de precipitación: diferentes molaridades de NaOH y con una adición lenta (izq.) e instantánea (dcha.).	252
Figura 6.8. Curvas galvanostáticas de carga/descarga de los electrodos de MnO_x preparados en ácido malónico:agua (1:60) a distintas molaridades de NaOH y con una adición lenta (izq.) e instantánea (dcha.).	253
Figura 6.9. Comparativa de las capacitancias específicas obtenidas para los materiales de MnO_x sintetizados variando la concentración de la base, y disolvente. A la izquierda	

se representan los valores para una adición de NaOH lenta para los disolventes formados por ácido malónico:agua 1:6 y 1:60 y a la derecha, los resultados para una adición instantánea.	254
Figura 6.10. Esquema de las etapas de escalado, así como los productos objetivo, las variables que se han estudiado y los métodos para analizar los productos obtenidos.	256
Figura 6.11. Evolución de la disolución durante con la energía aportada al sistema durante la solubilización.	257
Figura 6.12. Evolución de la turbidez de las disoluciones de Mn_3O_4 en ácido malónico:agua 1:60 en función del tiempo de proceso y de las distintas potencias estudiadas.....	257
Figura 6.13. Evolución de la turbidez de las disoluciones de Mn_3O_4 en ácido malónico:agua 1:60 en función del tiempo de proceso a distintas temperaturas.	258
Figura 6.14. Equipo de sonicación de la planta piloto.....	260
Figura 6.15. Medida de la capacitancia tras 500 ciclos de las muestras de grafeno recogidas a diferentes tiempos de sonicación.	261
Figura 6.16. Imagen del estátor de NBR deteriorado (izq.) y estátor EPDM (dcha.).	263
Figura 6.17. DRX de los nanomateriales de GP-500/ZnO sintetizados en la planta piloto con molaridades de 2.5 M y 5 M, a dos velocidades.	265
Figura 6.18. Curvas CV (izq.) y curvas CCD (dcha.) de las muestras de G/ZnO sintetizadas en la planta piloto.	266
Figura 6.19. DRX de los nanomateriales formados por GP-500 y δ - MnO_2 - Mn_3O_4 sintetizados en la planta para volúmenes entre 3-5L.....	271
Figura 6.20. Voltametrías cíclicas de los nanomateriales G/ MnO_x obtenidos en la planta piloto con una disolución NaOH 2.5 M (izq.) y NaOH 5 M (dcha.).	273
Figura 6.21. Curvas CCD de los nanomateriales G/ MnO_x obtenidos en la planta piloto con una disolución NaOH 2.5 M (izq.) y NaOH 5 M (dcha.).	273
Figura 6.22. Difractogramas de las muestras de GP-500/ Mn_3O_4 sintetizados en la planta piloto para un volumen de 15 L.....	277

Figura 7.1. Costes de producción vs volumen de producción.	294
Figura 7.2. Costes vs solubilidad.	295
Figura 7.3. Producción anual vs tiempo de lote.	296
Figura 7.4. Estimación del inmovilizado a partir de la producción (ton/año).	300
Figura 7.5. Coste de producción unitario vs producción anual (ton/año).	304
Figura 7.6. Ejemplo de flujo acumulado de caja de un proyecto.	305
Figura 7.7. Flujo de caja acumulado del proyecto.	309
Figura 7.8. Período de retorno de la inversión.	310
Figura 7.9. VAN dependiendo de la inversión realizada.	312
Figura A1.1. Cálculo del número de potencia en función de agitador seleccionado. ³¹⁵ III	

Abreviaturas

0-D	Cero-dimensional	1-D	Unidimensional
2-D	Bidimensional	3-D	Tridimensional
AACE	American Association of Cost Estimation (Estimación de costes de la Asociación Americana)	AC	Activated Carbon (Carbón activo)
AH	Aceptor de Hidrógeno	AM	Ácido Malónico
AN	Acetonitrilo	BDDT	Brunauer, Deming, Deming and Teller
BET	Brunauer, Emmett and Teller	C-300	Grafeno XgScience
CC	Capital Circulante	CD	Costes Directos
ChCl	Cloruro de colina	CIF	Costs, Insurance and Freight (Costes, seguros y flete)

CNTs	Carbon nanotubes (Nanotubos de carbono)	CP	Costes de Producción
CT	Capital Total	CV	Cyclic Voltammetry (Voltametría cíclica)
DB	Diagrama de Bloques	Dcha.	Derecha
DES	Deep Eutectic Solvents (Disolventes eutécticos profundos)	DH	Donador de hidrógeno
DRX	Difracción de Rayos X	DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría diferencial de barrido)
EC	Electrochemical capacitors (Condensador electroquímico)	EDLC	Electric Double Layer Capacitor (Condensador de doble capa electroquímica)
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy (Dispersión de energías de rayos-x)	EG	Etilenglicol
ESR	Equivalent Series Resistance (Resistencia equivalente en serie)	ESS	Energy Storage System (Sistema de almacenamiento de energía electroquímica)
FC	Fixed Costs (Costes fijos)	FCI	Fixed Capital Investment (Capital fijo, inmovilizado)

FWHM	Full Width at Half Maximum (Anchura a media altura)	G	Glicerol
GC	General Costs (Gastos generales)	GO	Graphene Oxide (óxido de grafeno)
GP-500	Grafeno GrapheneTech	IL	Ionic Liquid (Líquido iónico)
I+D	Investigación y desarrollo	ISBL	Inside Battery Limits (Dentro de los límites de batería)
Izq.	Izquierda	MACRS	Modified Accelerated Cost Recovery System (Sistema modificado de recuperación acelerada del coste)
MnO _x	Óxidos de manganeso	MO _x	Óxidos metálicos
NPs	Nanopartículas	NMs	Nanomateriales
O	Mano de obra	OSBL	Outside Battery Limits (Fuera de los límites de batería)
OV	Overheads (Gastos generales de producción)	PANI	PoliAnilina

PC	Carbonato de Propileno	PEG	Polietilenglicol
PFD	Process Flow Diagram (Diagrama de flujo de proceso)	P&ID	Piping and Instrumentation Diagram (Diagrama de tuberías e instrumentos)
PPy	Polipirrol	PVRF	Poliéster reforzado con fibra de vidrio
rGO	Reduced Graphene Oxide (óxido de grafeno reducido)	SCADA	Supervisory Control And Data Acquisition (Software de adquisición de datos y de supervisión)
SMS	Superconducting Magnetic Energy Storage (Almacenamiento de energía en superconductores magnéticos)	SYD	Suma de los Dígitos
TEM	Transmission electron microscopy (Microscopía de transmisión electrónica)	TGA	Thermogravimetric Analysis (Análisis termogravimétrico)
TIR	Tasa Interna de Retorno	TXRF	Total Reflection x-ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos X de reflexión total)
US	Ultrasonidos	VAN	Valor Actual Neto
VRFB	Vanadium Redox Flow Battery (Batería redox de vanadio)	W	Agua

Abstract

In the present dissertation, “Escalado de la producción de nanomateriales de grafeno/óxidos metálicos para su uso como electrodos en supercondensadores”, several topics of interest converge: energy storage, material sciences and the scale-up process of nanomaterial-production.

The main objective of this Doctoral Thesis is to study and optimize the preparation parameters to obtain nanomaterials with excellent energy storage properties at laboratory scale, ultimately replicating them at pilot plant scale. This is based on the hypothesis that the understanding and control of the processes involved will allow us to obtain the objective-nanomaterials.

The importance of this work lies in the fact that at the industrial level there are not enough production processes of hybrid nanomaterials available. The most studied syntheses have small reproducibility and control at larger scales. Pilot-scale studies are essential to understand the physical-chemical mechanisms and flow dynamics of processes involved.

The nanomaterials chosen for this work were tested as electrode material in supercapacitors. Supercapacitors are devices characterized by their ability to store energy in the form of electrostatic charges, which allows them to be charged and discharged in very short periods of time and have high values of power density compared to other energy storage devices. The nanomaterials that are going to be addressed in this Doctoral Thesis combine the characteristics of the electrochemical double layer of graphene, with the faradaic processes that take place due to the presence of manganese and zinc oxide nanoparticles. The electrochemical performance of nanomaterials, which will dictate their suitability as electrode materials, will be determined fundamentally by their capacitance, which, in turn, depends on other morphological properties of said nanomaterials. All these properties have been studied in depth in the present work. Specifically, this work consists of the following stages:

Firstly, all the raw materials (graphene and metal oxides) used in this work were characterized: morphology, surface area, crystalline structure and thermal analysis were analysed. Additionally, their electrochemical properties in aqueous electrolytes, KOH (1 M) and Na₂SO₄ (1 M), were measured.

Next, the preparation of electrode materials composed of graphene and metal oxides at laboratory scale was addressed. Three different syntheses were studied, the most suitable of which was chosen for scale-up (to pilot plant). This synthesis allowed to obtain materials with specific capacitances up to three times greater than those commercially available.

Subsequently, a design was made for an installation capable of producing 100 kg/year of the objective nanomaterial. We studied the synthesis reaction in a 5 L tank reactor equipped with a helicoidal stirrer. The consequences of scaling up the reaction from 100 mL to 5 L were analyzed after which initial tests were carried out in the 100 L tank. During this stage the optimal conditions were selected to reduce times, volumes and energy.

Finally, the production costs of the pilot plant were evaluated, and an economic estimation was carried out for the construction and operation of a plant with an output of 5 tons of materials per year.

The fundamental contributions of this thesis have been the following: the development of a simple synthesis methodology that allows for the production of hybrid nanomaterials with properties potentially interesting for their application in pseudocapacitors (as electrode materials); the design of a pilot plant for the production of up to 100 kg/year of said nanomaterials; carrying out tests in the pilot plant in order to study the influence of the variables on a larger scale on the reproducibility of the developed synthesis; and the estimation of the costs for a future extension of the installation.

Resumen

En la presente memoria, titulada “Escalado de la producción de nanomateriales de grafeno/óxidos metálicos para su uso como electrodos en supercondensadores”, convergen diferentes temáticas de interés en la actualidad: almacenamiento de energía, ciencias materiales y escalado de procesos de producción de nanomateriales.

El objetivo de esta Tesis Doctoral consiste en estudiar y optimizar la relación existente entre los parámetros de preparación de nanomateriales con sus propiedades de almacenamiento de energía a escala de laboratorio, con el fin de replicar dicha relación a escala de planta piloto, partiendo de la hipótesis de que la comprensión y el control de los procesos nos permitirá obtener los nanomateriales objetivo bajo los parámetros de calidad impuestos.

La importancia de este trabajo reside en el hecho de que a nivel industrial existen pocos procesos de producción de nanomateriales híbridos, puesto que las síntesis más estudiadas presentan carencias de reproducibilidad y de control en escalas mayores del laboratorio. Los estudios a escala de planta piloto son esenciales para comprender los mecanismos físico-químicos y la dinámica de flujo de los procesos. La finalidad del cambio de escala es la selección de las condiciones de diseño que aseguren los resultados deseados. Así puede predecirse el comportamiento de una planta a nivel industrial, operando la planta piloto a condiciones similares a las esperadas.

Los nanomateriales escogidos para este trabajo son testados como material de electrodo en supercondensadores, dispositivos caracterizados por su capacidad almacenar la energía en forma de cargas electrostática, lo cual permite que puedan ser cargados y descargados en períodos muy cortos de tiempo y posean elevados valores de densidad de potencia en comparación con otros dispositivos de almacenamiento de energía. Los nanomateriales que en esta Tesis Doctoral se van a abordar combinan las características de doble capa electroquímica del grafeno, con los procesos faradaicos que se producen en las nanopartículas de los óxidos de manganeso y zinc. El rendimiento electroquímico de los nanomateriales, que determinará su idoneidad como materiales de electrodo, estará determinado fundamentalmente por su capacitancia, la cual, a su vez, depende de otras características morfológicas de dichos nanomateriales. Todas estas características se han estudiado en profundidad en el presente trabajo.

De forma específica, este trabajo se compone de las siguientes etapas:

En primer lugar, se ha realizado una caracterización de todas las materias primas empleadas. Se ha analizado la morfología, área superficial, estructura cristalina y análisis térmico de los grafenos y óxidos, así como un análisis electroquímico de los mismos en electrolitos acuosos, KOH (1 M) y Na₂SO₄ (1 M).

Seguidamente, se abordó la preparación a escala de laboratorio de materiales de electrodo compuestos por grafeno y óxidos metálicos. Se estudiaron tres síntesis diferentes de las cuales se eligió aquella más idónea para su escalado. Esta síntesis permitió obtener materiales con capacitancias específicas hasta tres veces mayores que los materiales comerciales y habitualmente empleados.

Posteriormente, se realizó un diseño con los elementos necesarios, el dimensionado y materiales de una instalación que permitiera la obtención de hasta 100 kg/año de los nanomateriales objetivo. Se estudió el escalado de la reacción de síntesis de nanomateriales a partir de grafeno y óxidos metálicos en un reactor tipo tanque agitado de 5 L de capacidad y dotado de un agitador con aspas en forma de hélices. Se analizaron las consecuencias del escalado de la reacción de 100 mL a 5 L y, a continuación, se realizaron estudios previos en el tanque de 100 L. En esta etapa se seleccionaron las condiciones óptimas que permitieron reducir tiempos, volúmenes y energía de forma que se obtuvieron resultados similares a los que se obtenían a nivel de laboratorio siempre que se controlaran las variables de producción.

Por último, se evaluaron los costes de producción de la planta piloto y se realizó una estimación económica de una instalación industrial que produjera 5 toneladas anuales de los nanomateriales.

Las aportaciones fundamentales de esta tesis han sido: el desarrollo de una metodología de síntesis sencilla que ha permitido la obtención de nanomateriales híbridos con propiedades potenciales para ser empleados como material de electrodo en pseudocondensadores; el diseño de una planta piloto para la producción de hasta 100 kg/año de dichos nanomateriales; la realización de ensayos en la planta piloto con el fin de estudiar la influencia de las variables a mayor escala sobre la reproducibilidad de la síntesis desarrollada y, la estimación de los costes necesarios para una futura ampliación de la instalación.

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Capítulo 1

Introducción y objetivos

La búsqueda y el desarrollo de materiales con propiedades capaces de satisfacer unas determinadas necesidades ha sido un hecho constante a lo largo de la historia.¹ Su importancia ha sido tal, que las primeras edades fueron clasificadas y nombradas en función de los materiales utilizados: edad de Piedra, edad de Bronce y edad de Hierro. Ahora, el siglo XXI, está marcado por nuevas tecnologías (baterías de dispositivos móviles, nuevos implantes o las mejoras en el sistema de transporte) que precisan de materiales con propiedades muy específicas al tipo de aplicación al que están dirigidas.²

Los avances en el campo de la nanotecnología permiten desarrollar dispositivos que aportan grandes beneficios y soluciones a distintos problemas de la sociedad actual. Estos dispositivos pueden ser aplicados para detectar enfermedades, desarrollar transportes más seguros y eficientes, economizar combustibles, generar nuevas tecnologías de almacenamiento de energía, o fabricar nanosensores inteligentes, entre otros.³

La creciente demanda de energía global y los esfuerzos para reducir el uso de combustibles fósiles y eliminar la contaminación del aire requieren el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes, rentables y respetuosos con el medio ambiente. En base a estas necesidades, la investigación se ha centrado en nanomateriales de electrodos para supercondensadores, para mejorar tanto su potencia como su densidad energética.⁴ Los mercados objetivo para los supercondensadores basados en nanomateriales de carbono son:

- Automotriz (se usa con baterías en automóviles eléctricos e híbridos para extender la vida útil de la batería).
- Electrónica de consumo portátil.
- Helicópteros militares.
- Maquinaria industrial.
- Teléfonos inteligentes.

- Estabilización de la red eléctrica.

Uno de los principales materiales que se emplea como material de electrodo de los supercondensadores es el carbón activo. Sus propiedades energéticas y estabilidad térmica lo hacen adecuado para este tipo de aplicación. Debido a ello, su mercado, precio y prestaciones se han estabilizado. Aun así, los requerimientos del mercado precisan nuevos materiales que cumplan con sus exigencias. Las mejoras que se proponen vienen de la mano del uso de nanomateriales, y más en particular, del grafeno por sus excelentes propiedades como ligereza, fortaleza, su capacidad para conducir el calor y la electricidad mejor que otros materiales.^{5,6}

En la actualidad, la producción industrial de grafeno está limitada por algunos motivos; por un lado, la fabricación de grafeno monocapa es muy costosa y el material que se obtiene requiere una tecnología muy específica para ser manipulado, y por otro, el grafeno multicapa está compuesto por láminas apiladas en las que el área superficial es muy inferior a la teórica y sus propiedades son más similares a las del grafito, en detrimento de aquellas que lo hacen tan importante.⁷ Con el fin de solventar estos problemas, los estudios se centran en la adición de materiales inorgánicos al grafeno, por ejemplo, partículas de óxido de manganeso o de zinc, para obtener materiales compuestos que experimenten un efecto sinérgico entre ambas fases, disminuyendo la re-aglomeración y obteniendo propiedades distintas a las de los componentes individuales.⁷

Sin embargo, a pesar de todas las posibilidades que estos nanomateriales ofrecen, muy pocos han alcanzado su aplicación final. Los nanomateriales suelen obtenerse a partir de procesos en los que algunos de los parámetros, como la temperatura, el pH, o la energía aportada para la mezcla, tienen un gran impacto en la morfología y propiedades del producto final, afectando a la reproducibilidad de las síntesis. Esta falta de reproducibilidad limita el progreso de los procesos a nivel industrial. El desafío está en el desarrollo y en la implementación de rutas desde su investigación a escala de laboratorio, a través del procesamiento y desarrollo piloto, hacia su producción en masa, que permita un pleno control y entendimiento de todas las etapas.

Una planta piloto es un sistema industrial pequeño, que se opera para generar información sobre el comportamiento de un sistema para su uso en el diseño de instalaciones más grandes. Es una herramienta clave entre el laboratorio y la producción industrial. Esta instalación permite identificar los puntos críticos del proceso, estudiar los problemas asociados a la transferencia de datos del laboratorio a una producción semi-industrial y conocer los requerimientos de automatización, espacio y energía. Además,

la versatilidad de este tipo de instalaciones permite realizar procesos de escalado hacia abajo y así modificar los procesos a nivel de laboratorio para luego poder optimizar la síntesis a mayor escala.

El objetivo principal de la presente tesis doctoral es confirmar la obtención de nanomateriales a escala de planta piloto con las mismas propiedades energéticas que aquellos materiales preparados a escala de laboratorio, mediante un control de los parámetros de síntesis.

Para alcanzar este objetivo principal, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Definir y diseñar aquellos nanomateriales cuyas propiedades de almacenamiento de energía presenten una ventaja competitiva frente a los materiales actualmente empleados comercialmente e identificar procesos de obtención viables para los nanomateriales seleccionados.
2. Estudio de las diferentes metodologías de síntesis a escala de laboratorio, con el fin de seleccionar aquella(s) más favorables para ser escaladas en la planta piloto. Para ello, se proponen 3 metodologías diferentes y se estudiará cómo los diferentes parámetros de reacción afectan a las propiedades morfológicas y electroquímicas de los nanomateriales compuestos.
3. Diseño de una planta piloto para estudiar el proceso de obtención de nanomateriales compuestos a esta escala, incluyendo el diseño de sus distintos elementos, capacidades, etc.
4. Preparación de nanomateriales compuestos a escala planta piloto. Estudio de la relación existente entre los parámetros de síntesis, morfología y propiedades electroquímicas.
5. Análisis de la viabilidad técnica y económica del proceso.

Durante el desarrollo de la tesis, los resultados han dado lugar al desarrollo de una patente,⁸ P 2018/105077, que tiene como título: *Método de obtención de nanomateriales compuestos de material carbonáceo y óxidos metálicos*.

La Memoria se ha estructurado en ocho capítulos:

En el **Capítulo 2** se hace una introducción sobre los antecedentes y el estado actual de nanomateriales compuestos.

El **Capítulo 3** corresponde a la parte experimental. En él se describen los materiales utilizados, los procedimientos de síntesis, las técnicas de caracterización y el diseño de la planta piloto.

En el **Capítulo 4** se muestran las características de las materias primas empleadas en las síntesis llevadas a cabo tanto en el laboratorio como en la planta piloto.

En el **Capítulo 5** se describen los resultados de los nanomateriales preparados a nivel de laboratorio. Se detalla la preparación, caracterización y propiedades electroquímicas de los materiales.

En el **Capítulo 6** se muestra la preparación de nanomateriales compuestos a nivel de planta piloto. Se estudia la influencia de la sonicación y el impacto sobre las propiedades de un cambio de disolvente. Se determina como varía la solubilidad de los precursores en función de la potencia ultrasónica aplicada y de la temperatura, así como el cambio de las propiedades finales del material en función de la adición del antisolvente en las etapas de precipitación. Se realiza una comparación con los resultados obtenidos nivel de laboratorio.

El **Capítulo 7** recoge los cálculos realizados para determinar los costes de producción del proceso y la estimación económica para una futura ampliación de la producción.

En el **Capítulo 8** se exponen las conclusiones más relevantes obtenidas en el presente trabajo.

La Bibliografía de toda la Memoria se ha unificado al final de esta.

Capítulo 2

Estado del arte

Capítulo 2

Estado del arte

2.1. Introducción a la nanotecnología

El objeto de la nanotecnología es el estudio y desarrollo (diseño, producción y aplicación) de estructuras, dispositivos y sistemas, controlando en la escala nanométrica no solo la forma sino también el tamaño de los materiales.⁹ El prefijo “nano” proviene del griego *vávoç* que significa diminuto, corresponde a un factor 10^{-9} (Figura 2.1), que aplicado a las unidades de longitud, corresponde a una mil millonésima parte de un metro (10^{-9} metros).¹⁰

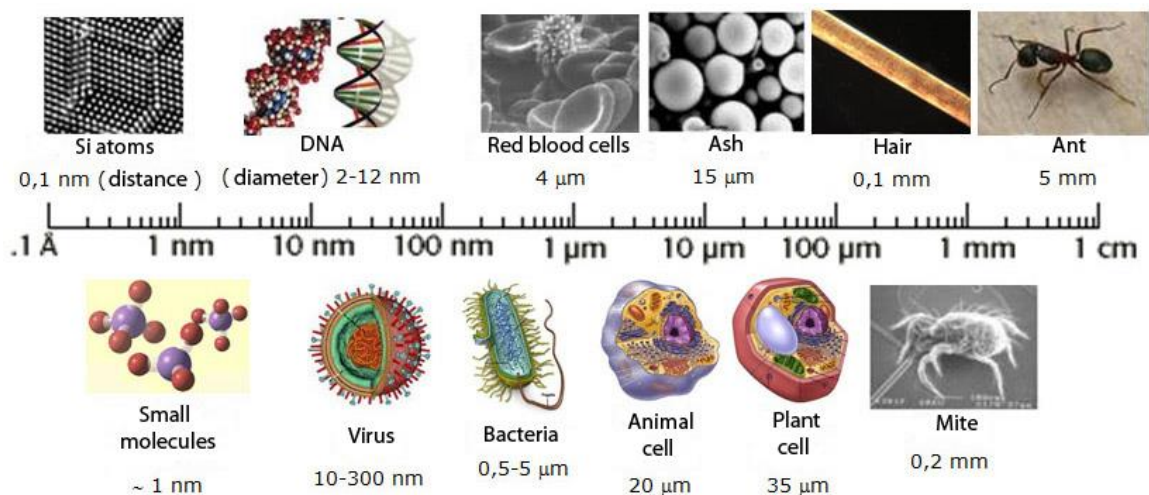


Figura 2.1. Ejemplos de estructuras con sus rangos de dimensiones típicas.¹¹

La materia en la nanoescala, como por ejemplo nanopartículas (NPs) minerales, se produce de manera natural y también artificial desde hace siglos. Entre sus primeros usos puede destacarse el empleo de NPs de oro por el pueblo egipcio como coloides medicinales para mantener buena salud y conservar la juventud; en el caso de la civilización china, nanopartículas de este metal se emplearon como colorante inorgánico de las porcelanas cerámicas hace más de mil años.¹² Aun cuando se tenían antecedentes de la utilización de las NPs metálicas, no fue hasta 1857 cuando Faraday presentó un estudio de la síntesis y propiedades de coloides de oro tras haber realizado un estudio sobre estas nanopartículas.¹³

Eric Drexler introdujo el término “nanotecnología” en “*Engines of Creation*” en 1986 para describir la manipulación de átomos y moléculas individuales en la creación estructuras complejas con especificaciones atómicas y afirmó que el concepto de nanotecnología proviene de la conferencia titulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” por el físico Richard Feynman en 1959,¹⁴ quien sugirió que los dispositivos y los materiales se podrían fabricar algún día con especificaciones atómicas.

Los nanomateriales (NMs), sean inorgánicos/orgánicos, conductores/aislantes, naturales/artificiales, o bien, una combinación de éstos, presentan por lo menos una de sus dimensiones comprendida entre 1 y 100 nm. La cualidad más destacada de esta familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes del tamaño debido principalmente a los siguientes factores:

- En comparación con el correspondiente material a escala macroscópica, los nanomateriales presentan mayores áreas superficiales. Esto hace, que el material sea más reactivo.¹⁵
- En la nanoescala, las propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas de la materia pueden ser afectadas. A esta escala, los efectos cuánticos pueden llegar a dominar el comportamiento de la materia.¹⁶ Un ejemplo de ello se refleja en la Figura 2.2.



nP. Oro (nm)		nP. Plata (nm)	
	- Ø = 25 - Esfera - Rojo	- Ø = 100 - Esfera - Amarillo	
	- Ø = 50 - Esfera - Verde	- Ø = 40 - Esfera - Azul	
	- Ø = 100 - Esfera - Naranja	- Ø = 100 - Prisma - Rojo	
Oro en masa	amarillo	Color plata	Plata en masa

Figura 2.2. Efecto del tamaño en el color del oro y de la plata.¹⁷

A esta escala, los cambios cualitativos en las propiedades físico-químicas y la reactividad están relacionados con el número de átomos o moléculas que forman el material. En la Figura 2.2 se muestra como gracias a los cambios de tamaño en las nanopartículas de oro, se producían distintas tonalidades en las vidrieras de las catedrales medievales. El color rojo se produce cuando las NPs de oro son de una forma y tamaño determinados (10-20 nm) para absorber los fotones correspondientes a las longitudes de onda de la luz recibida, que se corresponden con los colores azul y verde.

2.2. Clasificación

Los nanomateriales pueden clasificarse en función de diferentes criterios, incluyendo origen, dimensiones y configuración estructural.

2.2.1. Origen

De acuerdo con su origen los NMs pueden clasificarse como:¹⁸

- Naturales: son nanomateriales que pertenecen a la naturaleza. Las arcillas y el carbonato cálcico de los huesos son algunos ejemplos de materiales nanoestructurados naturales. Otros ejemplos son la leche y la sangre (coloides líquidos), la niebla (tipo aerosol) o las gelatinas (tipo gel).
- Artificiales: las nanopartículas artificiales son aquellas que se preparan a través de un proceso mecánico o químico bien definido. Ejemplos de materiales artificiales son los nanotubos de carbono (CNTs, en inglés, *carbon nanotubes*), nanopartículas semiconductoras como puntos cuánticos, etc.

2.2.2. Dimensiones

Por otra parte, según las dimensiones, los NMs también se pueden dividir en cero-dimensionales, unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. La dimensionalidad influye en las propiedades del material.

- Cero-dimensional (0-D): una estructura 0-D es el bloque de construcción más simple que se puede utilizar para el diseño de los nanomateriales. En este caso, las tres dimensiones de la partícula están en régimen nanométrico y tienen un diámetro inferior a 100 nm (habitualmente entre 0 y 50 nm). A este grupo corresponden las nanopartículas, nanocristales y “*nanoclusters*”.¹⁹ En general,

se emplea el término nanopartícula para definir todas las estructuras 0-D sin importar el tamaño y la morfología. Una clasificación visual se recoge en la Figura 2.3.

- Unidimensional (1-D): los materiales unidimensionales presentan dos dimensiones (altura y anchura) en régimen nanométrico y la longitud variable. Ejemplos de materiales unidimensionales son los nanohilos y los nanotubos.²⁰ Los nanohilos son materiales cristalinos elongados con propiedades conductoras o semiconductoras; un nanotubo es una estructura tubular con su interior hueco, los más estudiados son los nanotubos de carbono.²¹
- Bidimensional (2-D): son los nanomateriales formados por capas muy finas con áreas de tamaño indefinido y un espesor entre 1 y 100 nm. Como ejemplo más destacable de este grupo se encuentra el grafeno.²²
- Tridimensional (3-D): de acuerdo con el concepto de nanomaterial, los materiales 3-D no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras, ya que tienen sus dimensiones fuera del rango de la nanoescala, salvo que su estructura interna sea nanoestructurada.

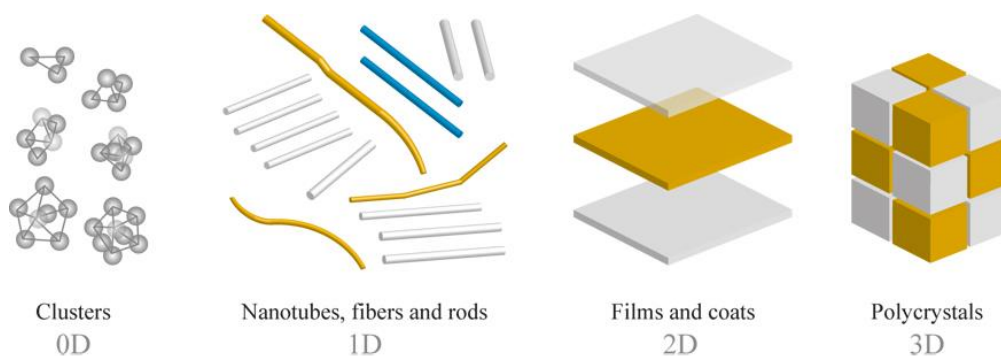


Figura 2.3. Clasificación de los NMs según sus dimensiones.²³

2.2.3. Configuración estructural

Según su configuración estructural, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos: nanomateriales carbonosos, metálicos, dendrímeros y composites.¹⁸

- Materiales nanométricos basados en carbono: este tipo de nanomateriales tienen forma esférica hueca, laminar, elipsoidal o tubular. Los esféricos y elipsoidales se definen como fullerenos, los laminares como grafeno y los tubulares como nanotubos.

- **Materiales metálicos:** el componente principal de estas partículas es el metal. Ejemplos de esta clasificación son tanto los metales, como la palta y el oro, como los óxidos metálicos, como el óxido de zinc.
- **Dendrímeros:** los dendrímeros son macromoléculas muy ramificadas. Poseen numerosas cadenas que pueden modificarse para realizar funciones químicas específicas.
- **Composites:** estos compuestos son materiales sólidos multifásicos en el que al menos una de las fases tiene una, dos o tres dimensiones en la nanoescala. Los ejemplos más comunes de estos materiales son coloides, geles y copolímeros.

2.3. Mercado y aplicaciones de los nanomateriales

Resulta difícil estimar la demanda de los productos que hayan hecho uso de la nanotecnología en alguna de sus fases. Estos productos pueden formar parte de sectores tan diferentes como salud, electrónica, automoción, energía, cosmética, etc. En la Figura 2.4, se recogen algunas de las aplicaciones donde la presencia de nanomateriales es destacable.

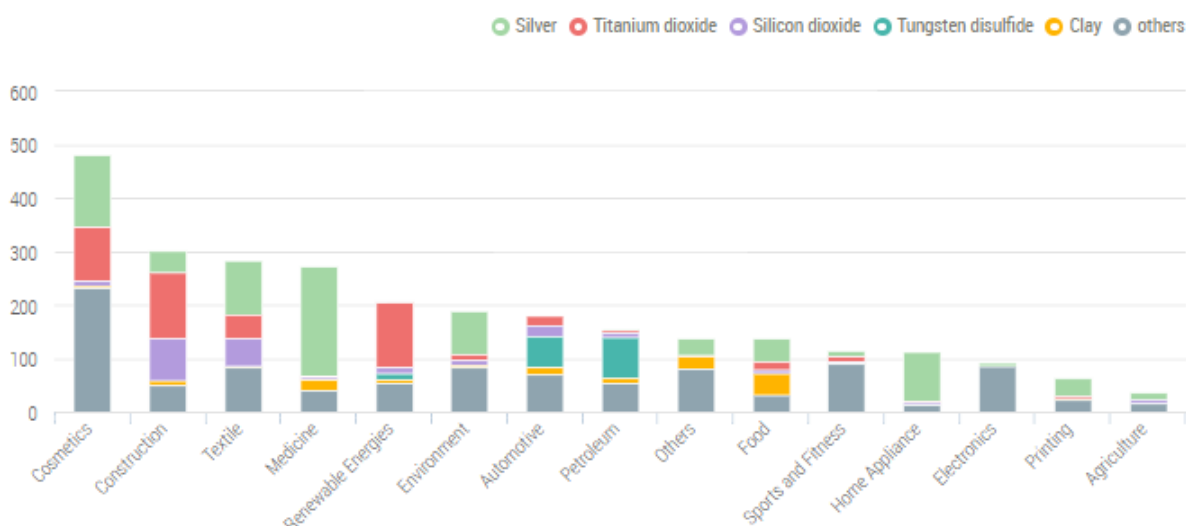


Figura 2.4. Principales aplicaciones de nanomateriales en la actualidad.²⁴

- **Lociones solares y cosméticos.** El dióxido de titanio y el óxido de zinc a escala nanométrica absorben o reflejan la luz ultravioleta que daña la piel y son transparentes a la luz visible.²⁵ Estas dos cualidades hacen posible que empresas como Johnson & Johnson o L'Oreal fabriquen crema solar invisible

y crema cosmética antiarrugas.²⁶ Otro material que tiene potencial en el campo de la cosmética es el óxido de hierro a escala nanométrica, que se usa para fabricar pigmento para lápices de labios.

- Los tejidos utilizados para confeccionar tapices, colchones, textiles o juguetes se tratan cada vez más con nanomateriales. El fin de estos tratamientos es hacerlos más resistentes a las manchas, el agua o incluso al sudor manteniendo al mismo tiempo la transpirabilidad. Marcas tan conocidas como Nike, Dockers, Ralph Lauren, Benetton y Levi's²⁷ utilizan esos nuevos materiales en algunos productos.
- Neumáticos y mercado del caucho. Los nanomateriales con mayor asentamiento en el mercado global son el negro de carbón y la sílice amorfa. El negro de carbono se encuentra presente en los neumáticos y productos derivados del caucho, siendo su principal aplicación. La sílice y otros silanos surgen como sustitutos principales este material por ser respetuosos con el medio ambiente y dar mejores rendimientos: reducen la resistencia a la rodadura en los neumáticos y al mismo tiempo mejoran la eficiencia del combustible. Como resultado, se encuentran cada vez más en el mercado de neumáticos.²⁸
- Los fabricantes de vidrio y de sanitarios están comercializando espejos para cuartos de baño y lunas autolimpiables. También el dióxido de titanio en la nanoescala es importante en estas aplicaciones de autolimpieza por su capacidad de repeler la humedad y por sus propiedades bactericidas.²⁵
- Pinturas. La empresa Millenium Chemical ha desarrollado una pintura que, al captar ciertas cantidades de energía, convierte el óxido de nitrógeno contaminante del aire en ácido nítrico, que puede eliminarse o convertirse de forma natural en otras sustancias inocuas. La idea es que la pintura neutralice algunas de las emisiones de los automóviles.²⁹
- El sector de la tecnología de la información es uno de los sectores en los que se espera que la nanotecnología tenga un mayor impacto. El objetivo en este sector es introducir cada vez más memoria y más potencia de procesamiento en espacios cada vez más pequeños.²⁵
- Otro de los campos donde los nanomateriales pueden ser aplicados es el de la acumulación energética. Para cumplir con los requisitos cada vez más exigentes que requerirán los sistemas futuros (desde sistemas electrónicos

portátiles, vehículos híbridos y eléctricos, hasta sistemas industriales), el rendimiento de los dispositivos debe mejorarse mediante el desarrollo de nuevos materiales. Los nanomateriales juegan un papel muy importante como materiales funcionales de los sistemas de almacenamiento, como se va a mostrar con más detalle en los siguientes apartados de este trabajo.

En la actualidad, Norte América es el mayor consumidor de nanomateriales y se espera que continúe dominando este mercado en el futuro (Figura 2.5). Estados Unidos en particular ha tenido un constante aumento en el uso de nanomateriales debido principalmente al crecimiento del sector electrónico.

Dentro del amplio sector que abarca la nanotecnología, hay un campo en el que España está especialmente bien considerado, el del grafeno. En este mercado las empresas españolas han alcanzado una cuota mundial del 20%,³⁰ situando al país como uno de los líderes mundiales. Empresas como Graphenea, líder en el desarrollo de grafeno mediante deposición química en fase de vapor y en generar óxido de grafeno; Grupo Antolín, pioneros en el uso del grafeno en Europa; o Avanzare.

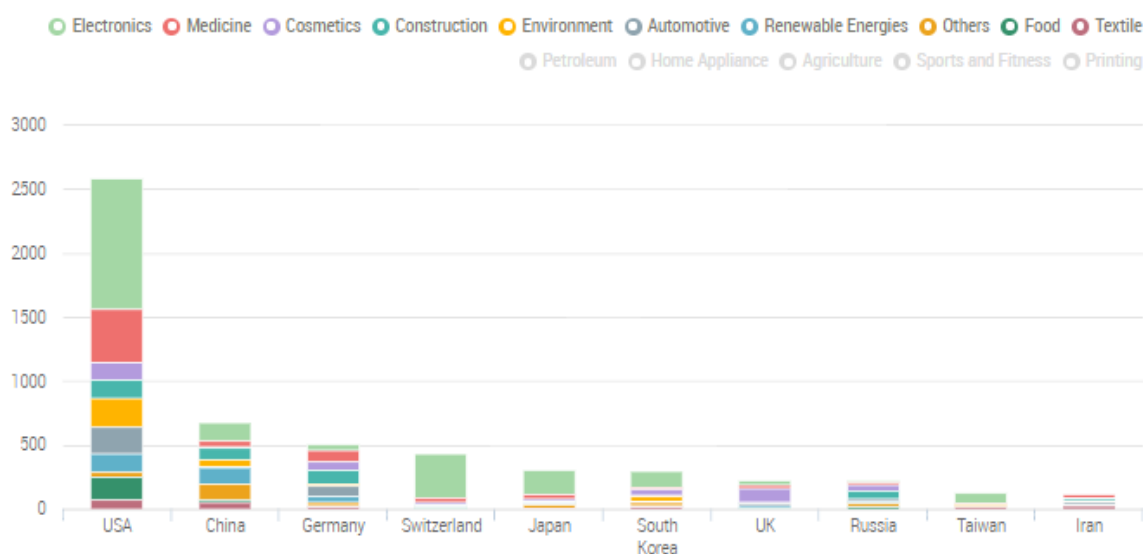


Figura 2.5. Consumidores de nanomateriales en distintos sectores.²⁴

Es interesante destacar, que a medida que la investigación en nanociencia y nanotecnología avanza, se encuentran nuevas aplicaciones, ya sean totalmente nuevas o en sustitución de tecnologías preexistentes. Es por ello que la demanda de productos derivados de la nanotecnología está en continuo aumento.³⁰

En el documento “*Alberta Nanotechnology Strategy*”³¹ se estima que para el año 2020, el mercado global de la nanotecnología tendrá un volumen de un billón de dólares estadounidenses, y para el caso de los supercondensadores en concreto de más de 3

billones.⁴ Además, basándose en los estados de las investigaciones actuales y la evolución de las patentes se estima que el mercado quedaría repartido de la siguiente forma entre los países dominantes del sector (Figura 2.6).

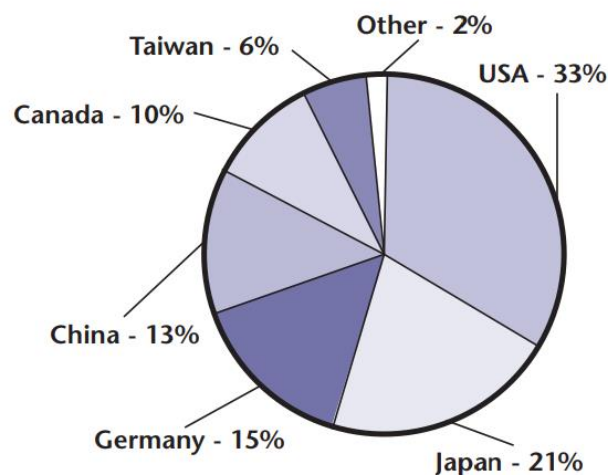


Figura 2.6. Previsiones del mercado de nanomateriales en 2020.³¹

Sin embargo, es necesario recalcar que se precisa de un desarrollo y crecimiento de negocios que comercialicen las soluciones nanotecnológicas. En el presente, este mercado está muy ligado al ámbito de la investigación y muy alejado del mundo comercial. Para que prospere, deben surgir nuevas empresas cuya área de actuación se aleje del laboratorio y se integre en el ecosistema industrial y empresarial.

2.4. Sistemas de acumulación energética

Como se ha comentado en el punto anterior, uno de los campos que utiliza nanomateriales es el de la acumulación energética. En el contexto de esta tesis, el término dispositivo de almacenamiento de energía se restringe a dispositivos para almacenamiento a largo y corto plazo de energía eléctrica en forma de energía química. Las tecnologías para almacenar otras formas de energía (como la térmica) no son objeto de estudio de este trabajo.

Entre todos los sistemas existentes, los más importantes son los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica (ESS, *Energy Storage System*), que incluyen baterías, condensadores electroquímicos (EC, *Electrochemical Capacitors*), supercondensadores y las celdas de combustible.³²

Las baterías (Figura 2.7) son los dispositivos de almacenamiento de energía más comunes y ampliamente conocidos, especialmente las baterías secundarias, también

llamadas recargables, a menudo empleadas como fuentes de energía en electrónica de consumo en teléfonos móviles y ordenadores portátiles.³³ Una batería es un sistema, que mediante procesos electroquímicos (reacciones redox), almacena energía eléctrica. Es un generador eléctrico secundario: no produce energía eléctrica en sí, sino que libera la que anteriormente ha almacenado durante su carga. Las baterías están diseñadas para proporcionar una alta densidad de almacenamiento energético a través de reacciones faradaicas, y han sido la tecnología de elección para muchas aplicaciones. Aunque existen una gran variedad de fabricantes de baterías, dos de las compañías más importantes son Yuasa Batteries³⁴ y Exide Technologies.³⁵ Aunque las baterías más desarrolladas y utilizadas en sistemas de potencia son las de plomo-ácido³⁶ las de ion litio se han situado como las más interesantes por sus características y baja toxicidad.



Figura 2.7. Batería ión-Litio.³⁴

Los condensadores electroquímicos son sistemas que acumulan energía a través de mecanismos electrostáticos y son muy utilizados en dispositivos electrónicos.³⁷ Los principales fabricantes son Nippon Chemi-Con corporation,³⁸ Farnell³⁹ y Maxwell Technologies.⁴⁰

La celda de combustible (Figura 2.8) es un dispositivo electroquímico de conversión de energía similar a una batería. La principal diferencia que presenta frente a las baterías convencionales es que permite un abastecimiento continuo de los reactivos que consume (combustible y oxidante).⁴¹ El principal fabricante de este tipo de sistemas son Toshiba Fuel Cell Power Systems corp.⁴²



Figura 2.8. Celda de combustible.⁴³

Los supercondensadores (SCs) (Figura 2.9) son dispositivos de pequeño tamaño que almacenan energía eléctrica en forma de cargas electrostáticas. Se caracterizan por poder ser cargados y descargados en breves periodos de tiempo, del orden de segundos o menos, lo cual los hace especialmente apropiados para responder ante necesidades puntuales de potencia o ante interrupciones de suministro de poca duración debido a que el almacenamiento de cargas es puramente electrostático. El principal fabricante de supercondensadores es Maxwell Technologies.⁴⁴



Figura 2.9. Supercondensador.⁴⁴

La Figura 2.10 muestra un gráfico de Ragone donde se representa la densidad de energía frente a la densidad de potencia de los sistemas ESS más importantes. En él puede observarse que las baterías convencionales muestran altas densidades de energía (30-150 Wh/kg), pero bajas densidades de potencia (100-1000 W/kg). A menudo se emplean en aplicaciones de almacenamiento energético a largo plazo. De forma opuesta, los supercondensadores muestran mayores densidades de potencia (1,000-10,000 W/kg), pero menores densidades de energía que las baterías (1-5 Wh/kg).⁴⁵ Otras diferencias notables entre estos dos tipos de sistemas son el tiempo de carga y la ciclabilidad, que dependen del mecanismo de migración de cargas. Los supercondensadores presentan elevadas velocidades de transporte de cargas, por lo que pueden cargarse en intervalos de tiempo de segundos. Las reacciones electrostáticas que sufren son completamente reversibles y, por lo tanto, los supercondensadores tienen una buena ciclabilidad, que se traduce en una larga vida útil.

Por el contrario, las baterías requieren varias horas para cargarse, ya que el mecanismo principal que tiene lugar en ellas son reacciones redox que son más lentas. Estas reacciones no son completamente reversibles, por lo que la ciclabilidad de las baterías no es tan buena como la de los supercondensadores.

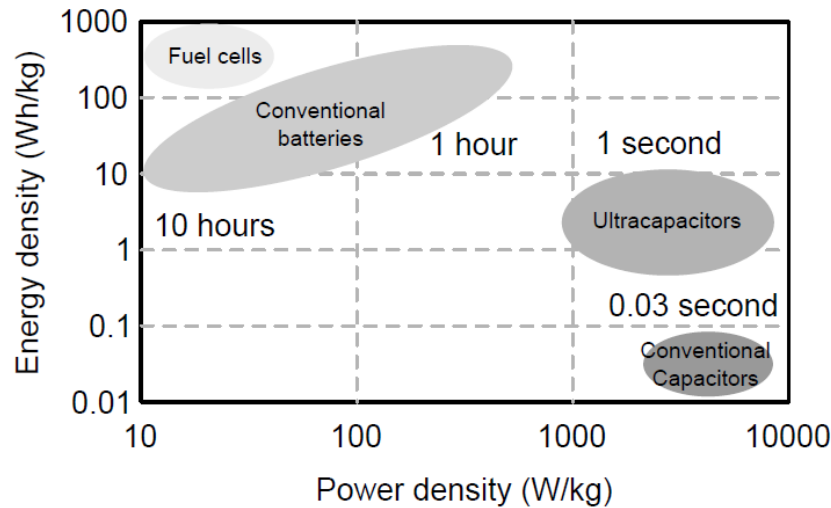


Figura 2.10. Gráfica de Ragone simplificada donde se muestra la potencia específica vs energía específica para distintos dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.⁴⁶

Los distintos sistemas de almacenamiento de energía tienen características únicas que los hacen apropiados para una determinada aplicación. Algunas de estas características son: la densidad energética ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ o $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$, energía almacenada por unidad de peso/volumen), la densidad de potencia ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ o $\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$), la capacitancia específica ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$), la capacidad específica ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), su ciclo de vida, así como el coste y la seguridad ambiental que llevan asociadas.^{47,48} Todos estos parámetros se recogen en la Tabla 2.1 para los sistemas ESS más importantes.

- Densidad de energía y potencia:⁴⁹ la densidad de potencia de cualquier tecnología se define como la salida de potencia nominal dividida por el volumen del dispositivo. Su unidad es $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ o $\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$. Mientras que la densidad de energía se define como la energía real almacenada dividida por el volumen total del dispositivo ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ o $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$). Los sistemas con densidad de potencia elevada suelen ser adecuados para aplicaciones que requieren alta calidad de potencia con tiempos de respuesta rápidos. Como se muestra en la Tabla 2.1, el almacenamiento de energía en superconductores magnéticos (SMES, *Superconducting Magnetic Energy Storage*), los supercondensadores y los condensadores convencionales son los dispositivos que alcanzan mayores densidades de potencia, pero tienen una capacidad limitada para almacenar energía. Las pilas de combustible y las baterías de ion litio y NaS tienen mayor densidad de energía que los demás.

Tabla 2.1. Características más importantes de distintos ESS⁴⁹ (Tabla modificada).

Tecnología	Densidad energética (W·h·kg ⁻¹ o Wh·L ⁻¹)	Densidad de potencia (W·kg ⁻¹)	Potencia	t descarga	t vida (años)	Ciclos de vida	Precio (\$·kW ⁻¹ ·h ⁻¹)	Eficiencia (%)	Madurez
Condensador	0.01-0.05	500–5,000	100 kW	ms	40	>100,000		95	Comercial
Supercondensador	2.5–15	500–5,000	0–300 kW	ms–60 min	ilimitada	>100,000	300–2,000	90–95	Desarrollada
SMES	0.5–5	500–2,000	100 kW–10 MW	ms–8 s	20+	>100,000	1,000–10,000	95-98	En demostración
Pila Combustible	800-10,000	>500	0-50 MW	s-24 h	5-15	1,000		20-35	
Baterías									
NaS	150–240	150–230	50 kW–8 MW	s–h	10–15	2,500	300–500	80–90	Comercial
Plomo-ácido ^{50,51}	30-50	150	50-100 MW	h	5-7	>2,000	400-900	84-90	Comercial
VRFB (<i>Vanadium Redox Flow Battery</i>)	10–30		30 kW–3 MW	s–10 h	5–10	>12,000	150–1,000	85–90	En demostración
NiCd	40-60	150			15	>1,000	300	70-90	Comercial
Ion litio	75–200	500–2,000	0–100 kW	min–h			600–2,500	85–90	Comercial

- Tiempo de vida:⁴⁹ la vida útil de cualquier tecnología de almacenamiento de energía también juega un papel importante sobre la decisión de su aplicación. Las baterías poseen un tiempo de vida menor que el de otros sistemas debido a la degradación que sufren sus componentes en los procesos de almacenamiento de energía.
- Tiempo de respuesta y madurez de la tecnología:⁵² algunas aplicaciones requieren una liberación rápida de la energía almacenada para cumplir con la demanda de la aplicación. Los supercondensadores, SMES y los condensadores convencionales presentan una rápida respuesta del orden de milisegundos.

En cuanto a la madurez tecnológica, tal y como se recoge en la Tabla 2.1, los condensadores convencionales y las baterías plomo-ácido son las tecnologías de almacenamiento de energía más maduras. Otras tecnologías como NaS, SMES, o los supercondensadores están disponibles a nivel comercial, pero en proyectos de demostración ya que continúan en desarrollo. Su aplicación para el almacenamiento de energía a gran escala es muy poco frecuente.

El objetivo de esta tesis es el estudio de la producción de nanomateriales para ser aplicados como electrodos en supercondensadores, por lo que el resto del trabajo va a centrarse en estos sistemas de almacenamiento energético.

2.5. Supercondensadores

En los últimos años, los supercondensadores han surgido como una alternativa o complemento importante para otros dispositivos de producción o almacenamiento de energía eléctrica como las pilas de combustible o las baterías.^{53,54} Los ultracondensadores, al igual que los condensadores convencionales, son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica mediante fuerzas electrostáticas. La diferencia radica principalmente en que su capacidad de almacenamiento es muchísimo mayor, llegando incluso a los 5,000 F.⁴⁸

En realidad, debido a sus diferentes prestaciones, los supercondensadores y baterías no son sistemas que rivalicen entre sí, sino más bien se pueden considerar sistemas complementarios en muchas aplicaciones donde la batería aporta una energía y el supercondensador aporta picos de potencia a una gran velocidad de liberación.

A continuación, en la Figura 2.11 se muestra un esquema de los componentes que constituyen un supercondensador.

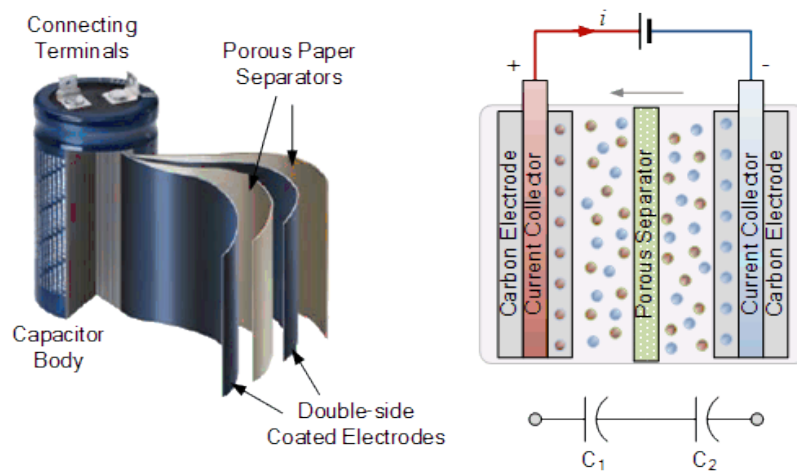


Figura 2.11. Componentes de un supercondensador comercial cuyos electrodos en este caso están compuestos por carbón poroso.⁵⁵

- **Colectores de corriente:** conectan dos electrodos del supercondensador al circuito externo. Suelen ser metálicos (titanio, aluminio, acero inoxidable).
- **Separador:** como separador se emplea normalmente una membrana inerte y porosa que permite el movimiento de los iones del electrolito (aniones y cationes) a través de él e impide el contacto eléctrico entre los dos electrodos.
- **Electrolito:** líquido o sólido electrolítico que aporta iones (aniones y cationes). Estos iones forman la doble capa electroquímica en la interfase electrolito/electrodo (los aniones se colocan en el electrodo polarizado positivamente y los cationes en el electrodo polarizado negativamente). Los iones también pueden interactuar con la superficie de los electrodos mediante reacciones redox, (reacciones de oxidación y reducción entre el electrolito y grupos funcionales y/o óxidos de la superficie del electrodo).
- **Electrodos:** suelen emplearse dos electrodos, uno se carga positivamente y el otro negativamente. Habitualmente, los materiales que forman parte de los electrodos son pulverulentos y es necesario que se conformen en láminas, pastillas, etc. mediante la adición de un polímero que proporciona adherencia al colector de corriente y le confiere buenas propiedades mecánicas. En ocasiones es necesario la adición de un aditivo conductor, como un carbono o metal cuando la conductividad eléctrica del material activo de electrodo es baja.

2.5.1. Tipos de electrolito⁵⁶

El electrolito es uno de los componentes más importantes de los sistemas de almacenamiento electroquímico. Los requisitos que se buscan son: elevada conductividad iónica, amplia ventana de voltaje, alta estabilidad electroquímica, baja resistividad, baja viscosidad, baja volatilidad, baja toxicidad, bajo costo y alta pureza, entre otras. El electrolito condiciona la capacitancia y el voltaje de trabajo del dispositivo, así como su resistencia (ESR, Resistencia Equivalente en Serie, *Equivalent Series Resistance*). Por tanto, la elección del electrolito es uno de los factores que determinan la energía del dispositivo y la potencia:

$$W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (2.1)$$

Donde W es la energía, C la capacitancia y V el voltaje de trabajo.

$$P = \frac{W}{ESR \cdot C} \quad \text{ó} \quad P = \frac{W}{t_d} \quad (2.2)$$

Siendo t_d el tiempo de descarga.

Ambos parámetros son dependientes de la capacitancia del electrodo.

Se pueden emplear distintos tipos de electrolitos en supercondensadores, (1) electrolitos acuosos, (2) electrolitos orgánicos, (3) líquidos iónicos (IL, *Ionic Liquids*) o (4) electrolitos sólidos. De forma muy relevante, los dos fabricantes más importantes: Maxwell y LG Chem usan electrolitos orgánicos compuestos por el disolvente acetonitrilo.

- Electrolitos acuosos.⁵⁷ En comparación con los electrolitos orgánicos, los electrolitos acuosos (ácido sulfúrico- H_2SO_4 , hidróxido de potasio-KOH, etc.) pueden proporcionar una mayor concentración iónica y mayor conductividad iónica (alrededor de 1 S/cm), por lo que suelen mostrar mayor capacitancia, menor resistencia y mayor potencia. Además, son los más económicos. Desafortunadamente, una gran desventaja de los electrolitos acuosos es su pequeña ventana de voltaje, alrededor de 1.2 V, debido a que por encima de 1.23 V se produce la electrolisis del agua.
- Electrolitos orgánicos.⁴⁸ Comparado con electrolitos acuosos, los electrolitos orgánicos pueden proporcionar una ventana de voltaje de 2.5-2.7 V, lo que representa una ventaja a la hora de aumentar la densidad de energía. Son los

electrolitos más empleados por las casas comerciales para la fabricación de supercondensadores con electrodos de carbono. Están compuestos por sales orgánicas disueltas en un disolvente orgánico como el acetonitrilo (AN) o el carbonato de propileno (PC). Tanto la preparación del electrolito orgánico, como el montaje del supercondensador deben hacerse en atmósfera libre de agua, pues un contenido de agua superior a 3-5 ppm descompone el electrolito.

- Líquidos iónicos.⁵⁸ Los líquidos iónicos son sales orgánicas fundidas a temperatura ambiente. Por tanto, no tienen un disolvente, al contrario de los electrolitos acuosos y habitualmente están formadas por un ion voluminoso con cargas deslocalizadas. Tienen muy baja conductividad (del orden de 0.001 S/cm), pero permiten trabajar con una amplia ventana de estabilidad electroquímica, hasta 3.5 V. Los valores de capacitancia del supercondensador son bastante menores que los de los otros electrolitos y son muy viscosos, por lo que para su correcto funcionamiento precisan de calentamiento moderado (40-60°C). Su preparación y el montaje del supercondensador deben hacerse en atmósfera libre de agua, al igual que los electrolitos orgánicos. Son caros y aún no se utilizan en la fabricación de dispositivos a gran escala.
- Electrolitos sólidos.^{59,57} En los últimos años se ha buscado la mejora de los electrodos para optimizar baterías. Actualmente, debido a su importancia, también se están realizando investigaciones para mejorar la actuación de supercondensadores. Una estrategia alternativa, aunque menos examinada, es reemplazar el electrolito por un sólido conductor de iones. La sustitución de los electrolitos líquidos inflamables ofrece seguridad además de ampliar la ventana electroquímica.

La Tabla 2.2 lista algunos de los electrolitos más comunes y sus características más relevantes.

Tabla 2.2. Clasificación y propiedades de electrolitos.

	Acuoso	Orgánico	IL	Sólidos
Ejemplo	KOH H ₂ SO ₄	AN y PC	Gran variedad	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂
Ventana de potencial (V) ^{59,57}	Hasta 1.2	2.5-2.7	Hasta 3.5	2-5+
Temperatura de trabajo (°C)	-40-70	-40-85	Hasta 300	-30-100
Toxicidad	No	Sí	Muy baja	No
Inflamable	No	Sí	No	No
Coste	Bajo	Alto	Muy alto	Muy Alto
Densidad de potencia	Alta	Moderada	Baja	Alta
Densidad de energía	Baja	Moderada/Alta	Alta	Muy alta

La relación entre la densidad energética frente a la capacitancia específica de los materiales en los distintos electrolitos se representa en la Figura 2.12. Pueden obtenerse valores de capacitancia elevados (alrededor de 1000 F/g) empleando óxido de manganeso (IV), MnO₂ u óxido de rutenio, RuO₂ o materiales carbonosos en electrolitos acuosos, ya que en electrolitos acuosos exhiben reacciones farádicas similares a las que tienen lugar dentro de las baterías (pseudocapacidad). Sin embargo, a pesar de alcanzarse altas capacitancias, la densidad de corriente es baja ya que estos electrolitos no son estables cuando los voltajes aplicados son de 2 V. Por otro lado, para lograr energías en torno a 100 Wh/kg es suficiente emplear electrodos con 200 F/g de capacitancia si el dispositivo puede operar a una tensión de 4 V. Estos voltajes de operación se han logrado con electrolitos orgánicos y, más recientemente, con líquidos iónicos, electrolitos de elección para aplicaciones de alta densidad de energía.⁶⁰

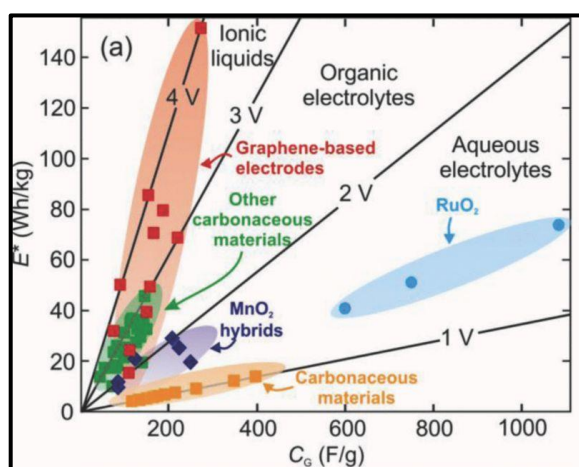


Figura 2.12. Densidad energética de distintos materiales en celdas de dos electrodos en función de la capacitancia.⁶⁰

2.5.2. Tipos de electrodo

Los supercondensadores se pueden clasificar según su mecanismo de almacenamiento de energía en tres tipos: condensadores de doble capa electroquímica (EDLC, *Electric Double-Layer Capacitor*), pseudocondensadores y condensadores híbridos.

Supercondensadores de doble capa electroquímica (EDLCs): en los supercondensadores de este tipo, el mecanismo de almacenamiento y transporte de energía es similar al de los condensadores convencionales de dos placas (Figura 2.13). En ellos se produce una acumulación de cargas en la interfase electrodo/electrolito⁶¹ formando una doble capa electroquímica. Los iones del electrolito se adsorben electrostática y reversiblemente (electroadsorción) sobre la superficie del material empleado como electrodo: Los aniones del electrolito se electroadsorben en la superficie del electrodo cargado positivamente y los cationes del electrolito se electroadsorben en la superficie del electrodo cargado negativamente. Durante la descarga, los electrones e iones hacen el movimiento inverso. Si el electrodo exhibe un área superficial elevada, la doble capa será muy extensa y, en consecuencia, la capacitancia será elevada.⁶²

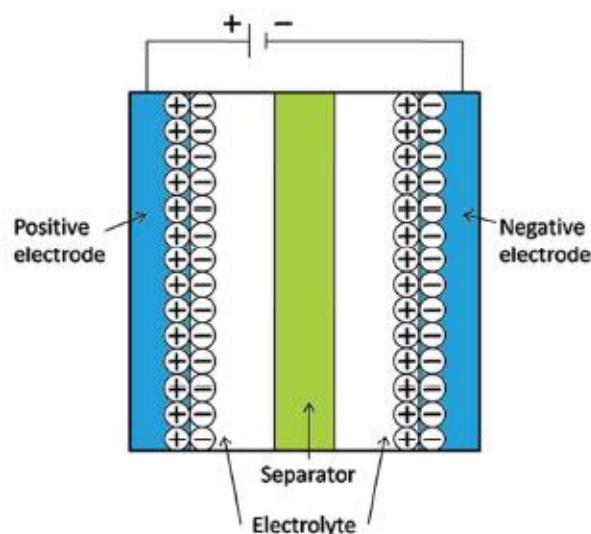


Figura 2.13. Diagrama esquemático de un supercondensador EDLC.⁶¹

Así, puede asumirse que el supercondensador está constituido por dos condensadores (cada uno de ellos se forma en la interfase electrodo/electrolito). Denominando a las capacitancias de estos condensadores como C_1 y C_2 , la capacitancia total del supercondensador, C , será:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.3)$$

El mecanismo de almacenamiento de energía es no Faradaico, ya que la transferencia de cargas no se produce a través de la interfase electrodo/electrolito, no se producen reacciones redox. Solo tiene lugar la transferencia de carga física, por lo que apenas hay un cambio en el volumen o en la morfología de los materiales, dando como resultado una larga vida de material.

El mecanismo de EDLC requiere de electrodos fabricados a partir de materiales con elevada superficie específica, con poros de tamaño adecuado para permitir un rápido intercambio de iones con el electrolito. Los más empleados en este tipo de supercondensadores son los materiales carbonosos.

Supercondensadores pseudocapacitivos: el almacenamiento de energía en los supercondensadores pseudocapacitivos tiene lugar mediante reacciones reversibles de oxidación/reducción (redox) de tipo faradaico. Estas reacciones presentan transferencia de electrones debido a cambios reversibles en el estado de oxidación de alguno de los elementos que forman el material activo del electrodo. La acumulación de carga eléctrica en estos sistemas ocurre de forma similar a como se produce en una batería. Sin embargo, mientras que en una batería las reacciones redox ocurren a un potencial definido, en el mecanismo pseudocapacitivo las reacciones redox ocurren en un amplio rango de potencial.⁶³

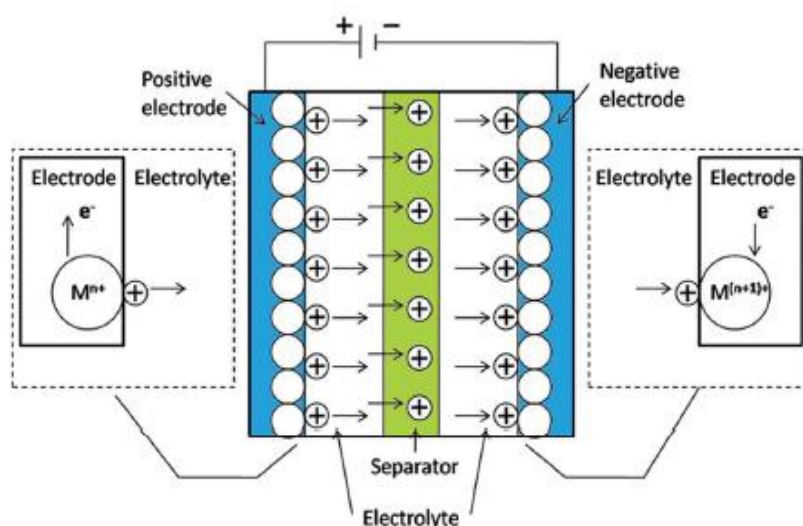


Figura 2.14. Diagrama esquemático de un supercondensador pseudocondensador (M representa el átomo metálico).⁶⁴

A menudo, los pseudocondensadores dan una mayor capacitancia y densidad energética que los EDLC, dado que los procesos Faradaicos ocurren tanto en la superficie como en el interior del electrodo. Sin embargo, este tipo de materiales tiene la desventaja de no ser estables durante los ciclos de carga y descarga debido a los cambios que sufren los materiales que los componen.⁶¹ Óxidos de metales, polímeros conductores o grupos funcionales presentes en materiales carbonosos proporcionan esta pseudocapacidad y son los empleados como electrodos para este tipo de dispositivos.

Supercondensadores híbridos:⁴⁵ los supercondensadores híbridos tratan de aprovechar las ventajas de los EDLCs y de los pseudocondensadores y minimizar sus desventajas para obtener mejores rendimientos. Para almacenar la carga emplean procesos faradaicos y de doble capa, por lo que pueden alcanzar capacitancias y densidades de energía mayores que los EDLCs. Dependiendo del material que se emplee en los electrodos y de los mecanismos de carga que tienen lugar en el dispositivo, estos supercondensadores pueden clasificarse a su vez en compuestos (combinan materiales de carbono y materiales electroactivos), asimétricos (un electrodo que almacena carga mediante procesos farádicos y otro que lo hace mediante procesos electrostáticos) e híbridos tipo batería (híbridos asimétricos con procesos de inserción y desinserción de cationes en uno de los electrodos).

2.5.3. Materiales de electrodo

Los materiales empleados como electrodos son principalmente de tres tipos: óxidos de metales de transición, polímeros conductivos y materiales de carbono.

Polímeros conductivos: estos materiales amorfos proporcionan una capacitancia que está dominada por procesos pseudocapacitivos (reacciones redox) en un amplio intervalo de voltaje. Presentan alta conductividad eléctrica debido a la deslocalización de electrones de su cadena polimérica. Sin embargo, presentan el inconveniente de que sufren hinchamiento y contracción durante las cargas y descargas, lo que es indeseable puesto que pueden ocasionar la degradación de los electrodos.^{65,66} Los polímeros más habituales empleados como electrodos en supercondensadores son: polianilina (PANI),⁶⁷ polipirrol (PPy)⁶⁸ y politiofeno (PT).⁶⁹

Materiales de carbono, el grafeno: los materiales de carbono porosos son la primera elección para los electrodos de los supercondensadores, ya que presentan una elevada conductividad eléctrica, altas áreas superficiales, gran resistencia química y

bajo coste. Para obtener altas capacitancias se buscan carbones muy conductores con altas áreas superficiales accesibles a los iones del electrolito.⁷⁰ El mecanismo dominante suele ser la formación de la doble capa, que proporciona capacitancias específicas en el intervalo 150-200 F/g.

Los materiales más comúnmente utilizados como electrodos en SCs son los carbones activos (AC, *Activated carbon*), debido a sus excelentes propiedades y precios. Sin embargo, estos materiales no son perfectos, y muchos tienen baja concentración de mesoporos en su estructura, lo que limita la accesibilidad de los iones del electrolito, dando lugar a altas resistencias eléctricas y disminuciones de densidades de potencia. Por estas desventajas, otros compuestos carbonosos, como nanotubos de carbono y grafeno, también han sido estudiados (Tabla 2.3).⁷¹

El grafeno es considerado el material carbonoso más prometedor como electrodo debido a sus buenas propiedades físico-químicas (Tabla 2.3), mejores que las de uno de sus precursores, el grafito (Tabla 2.3), tales como, gran área superficial, flexibilidad, estabilidad química y térmica, amplia ventana de potencia, etc. Estas propiedades son adecuadas para emplear el grafeno en sistemas de almacenamiento y conversión de energía. En un futuro próximo, las predicciones del mercado de supercondensadores se centran en grafeno como material principal. Desde el punto de vista científico la capacitancia específica teórica del grafeno (550 F/g) está lejos de ser alcanzada debido a la tendencia que tienen sus láminas de reapilarse.

Tabla 2.3. Comparación de propiedades de distintos materiales carbonosos.

Magnitud física	Grafeno ^{72, 73,74}	Grafito ^{75,76,77}	CNTs ⁷¹	AC ^{75,71,78}
Conductividad eléctrica (S·cm ⁻¹)	10 ⁶	1·10 ⁴ -4·10 ⁴	5·10 ³	2·10 ⁵ -5·10 ⁵
Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	2,600	10-20	430-1,600	1,000-2,000
Conductividad térmica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	5,000	25-470	2.5-3,500	
Módulo de Young (GPa)	1,000	8-15	1,000	-
% Absorción óptica	2.3	-	30	-
Movilidad de carga (cm ² ·V ⁻¹ s ⁻¹)	1.5·10 ⁴ -2·10 ⁵	2·10 ⁴	10 ⁴	
Capacitancia específica (F·g ⁻¹)	550		4-200	30-200

En paralelo al grafeno, otro material que es considerado como un candidato atractivo para ser aplicado en sistemas de almacenamiento energético son los nanotubos de carbono. Aun así, estos materiales presentan una serie de inconvenientes como baja superficie, elevado coste y, como ocurre con el grafeno, apilamiento.

Óxidos metálicos (MO_x): la capacitancia de los electrodos formados por óxidos metálicos se debe a una contribución pseudocapacitiva. Los óxidos presentan bajas áreas superficiales, por lo que aportan poca capacitancia por la formación de la doble capa. Los óxidos metálicos, como materiales de electrodo, deben tener buena conductividad electrónica, baja cristalinidad y estar formados por metales con distintos estados de oxidación, capaces de producir reacciones redox que sean reversibles en un amplio rango de voltaje.⁷⁹

De todos los óxidos conocidos, el óxido de rutenio ($\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) es el que mejor comportamiento electroquímico posee. Tiene una elevada capacitancia específica teórica (700-1,100 F/g) que depende de la síntesis empleada y una ciclabilidad alta (>100,000 ciclos de carga/descarga).^{80,81} Su principal desventaja es su precio y hasta ahora solamente se ha utilizado en supercondensadores con aplicaciones muy específicas. Como alternativa más económica, se han estudiado otros óxidos, como los óxidos de manganeso, de cobalto o de vanadio. Alguno de estos óxidos, como el óxido de Mn, tiene una capacitancia teórica alta (aprox. 1,300 F/g),⁸² pero presentan baja conductividad eléctrica (10^{-6} - 10^{-5} S/cm) y limitada ciclabilidad (deterioro del material con el ciclado).

2.5.4. Composites de grafeno y óxidos metálicos

Los principales materiales que se emplean en los electrodos de sistemas de almacenamiento de energía (el grafeno, los óxidos metálicos, etc.) a pesar de sus ventajas, como altas capacitancias específicas o buena conductividad eléctrica, presentan una serie de desventajas (Tabla 2.4) que hace que la búsqueda de nuevos materiales sea cada vez más importante.

La capacitancia inicial de los sistemas de almacenamiento energético basados en grafeno es mucho más alta que la de otros materiales carbonosos, debido a su mayor área superficial. Sin embargo, estos materiales presentan capacidades irreversibles, baja eficiencia coulombica y un rápido descenso de la capacitancia. La causa se debe principalmente al reapilamiento de las láminas de grafeno (disminuye la superficie específica) y a reacciones secundarias entre sus grupos funcionales o defectos superficiales con los electrolitos.

Por otro lado, en supercondensadores basados en óxidos metálicos se producen cambios en la superficie debidos a variaciones en el volumen del material durante los

procesos de carga y descarga que producen una rápida disminución de la capacitancia del material.

Tabla 2.4. Resumen de las ventajas y de las desventajas de los materiales usados como electrodos⁸³ (Tabla modificada).

Grafeno		MO _x		Híbrido	
Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas	Ventajas	Desventajas ⁸⁴
Alta conductividad eléctrica	Aglomeración	Elevada capacitancia	Aglomeración	Suprime la aglomeración y el apilamiento	En desarrollo
Grupos funcionales superficiales	Reapilamiento de las láminas	Alta densidad de empaquetamiento	Cambios de volumen	Suprime cambios de volumen en MO _x	Precio elevado
Estabilidad térmica/química	Capacitancia irreversible	Alta densidad energética	Capacitancia irreversible	Mejora la capacitancia con la ciclabilidad	Propiedades dependientes del MO _x
Elevada área superficial	Baja eficiencia culómbica	Abundancia	Baja eficiencia culómbica	Dispersión uniforme de MO _x	Poco control de la estructura
Alto ratio superficie: volumen	Histéresis en el voltaje		Baja conductividad eléctrica	Mejora de densidades energéticas y de potencia	Baja ciclabilidad en comparación con otros materiales (carbones)
Espesor ultrafino			Baja estabilidad en el ciclado	Mejora la ciclabilidad respecto a un electrodo de MO _x	
Alta ventana electroquímica				Efectos sinérgicos	

Para aprovechar al máximo todas las ventajas que ofrece un material como el grafeno en ESS, se fabrican composites formados por él en combinación con un MO_x (Figura 2.15). El objetivo es maximizar las ventajas de ambos materiales con el fin de mejorar el almacenamiento de energía, y reducir o incluso resolver los problemas de los componentes individuales cuando se usan como materiales activos.

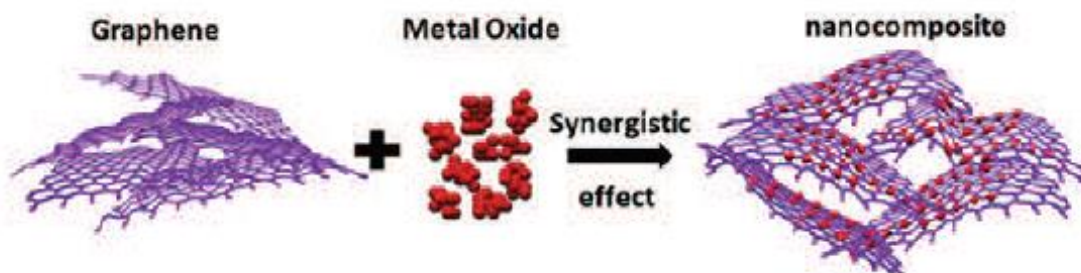


Figura 2.15. Esquema de un híbrido formado por grafeno/ MO_x .⁸³

En un híbrido, el grafeno proporciona estabilidad química mientras que el óxido metálico aporta la capacitancia del material y reduce la aglomeración y reapilamiento del material carbonoso. El compuesto resultante no es simplemente la suma de los componentes individuales, sino más bien un nuevo material con nuevas funcionalidades y propiedades.

2.6. Síntesis de nanomateriales

En las últimas décadas la comunidad científica ha realizado importantes aportaciones a la mejora de las metodologías para la obtención de productos de tamaño nanométrico. Las metodologías existentes actualmente para la obtención de nanomateriales se pueden clasificar según la tipología del proceso en dos grandes grupos: en función de los precursores o en función de la morfología.

2.6.1. En función de los precursores

Si el producto se obtiene a partir de precursores de menor tamaño, se conoce como “*bottom-up*” y si se obtiene a partir de precursores de mayor tamaño o en “*bulk*”, se conoce como “*top-down*”. Ambas metodologías presentan ciertas ventajas e inconvenientes y en cada caso se emplean en función del producto que se quiera obtener (Tabla 2.5). El enfoque “*bottom up*” es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas, en las que dichas nanopartículas pueden sintetizarse de manera aislada o formando parte de otro material. En este último caso, la estabilidad de las nanopartículas varía, además de que les puede conferir propiedades específicas.⁸⁵

Tabla 2.5. Metodologías para la obtención de nanomateriales.

	Características	Ventajas	Inconvenientes
<i>“Bottom up”</i>	El producto se obtiene a partir de unidades de menos tamaño	Control del proceso y de la composición de los NMs	Implica reacciones químicas y son procesos más intensivos en capital
<i>“Top Down”</i>	El producto se obtiene a partir de estructuras de mayor tamaño	Herramientas y técnicas de fabricación consolidadas	Productos con mayor concentración de imperfecciones. Los procesos ofrecen menor control en el producto

Esta clasificación suele emplearse para describir los distintos procesos de producción de grafeno en función de los materiales de partida. Los precursores más habituales que se emplean para la producción de grafeno son el grafito natural, algunos metales de transición y el carburo de silicio (SiC). Los tipos de grafeno obtenidos pueden tener propiedades muy diferentes en términos de morfología, dimensiones laterales, número de capas y defectos. Estos últimos son los que más efecto tienen sobre la calidad del material final y, en consecuencia, sobre sus características electroquímicas. Los métodos más comunes para la producción de se muestra en la Figura 2.16, y juegan un papel muy importante en las propiedades del producto final.

Los métodos como exfoliación mecánica, síntesis en SiC y la síntesis *“bottom-up”* a partir de distintos precursores presentan una escalabilidad limitada y altos costes de producción, por lo que restringen el uso del grafeno a investigación fundamental y a un nicho de aplicaciones como pantallas táctiles y transistores de alta frecuencia. De manera similar, la deposición química de vapor es inadecuada para la producción en masa de grafeno destinado al almacenamiento de energía electroquímica, debido a su alto coste, pureza moderada del producto y bajo rendimiento.

Además de las técnicas mencionadas, hay dos métodos que se emplean para la producción masiva de grafeno: exfoliación en fase líquida y reducción de óxido de grafeno. En la exfoliación en fase líquida, partículas de grafito se dispersan en un solvente para reducir las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las capas de grafeno, y, gracias a una fuerza impulsora externa como la sonicación, campo eléctrico o fuerzas de corte, se exfolia el grafito en láminas.

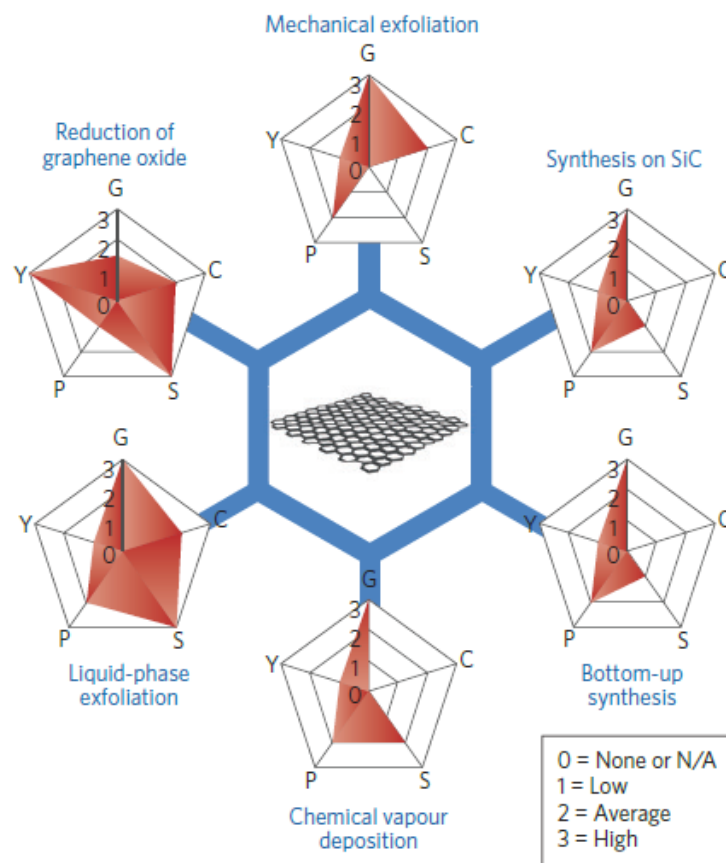


Figura 2.16. Esquema de los métodos de producción de grafeno más habituales. Cada método ha sido evaluado en términos de calidad de grafeno (G), coste (C), (un valor bajo corresponde a un alto coste de producción), escalabilidad (S), pureza (P) y rendimiento (Y) del proceso de producción global.⁸⁶

Desafortunadamente, este proceso tiene un bajo rendimiento y deja una cantidad de grafito considerable sin exfoliar que debe eliminarse. Sin embargo, la alta escalabilidad y el bajo coste de la exfoliación en fase líquida hacen esta técnica adecuada para la producción de grafeno en grandes cantidades. En el segundo método, se produce óxido de grafeno (GO) por una fuerte oxidación del grafito pristínico, seguido de agitación o ultrasonidos en medio líquido. El óxido de grafeno debe reducirse (óxido de grafeno reducido rGO) para restaurar la red π , que es la característica del grafeno conductor. A pesar de la baja calidad del material obtenido debido a la presencia de defectos intrínsecos (bordes y deformaciones) y defectos extrínsecos (grupos que contienen O y H), estos métodos permiten la producción de cantidades a granel con alto rendimiento y costes no demasiado elevados.

Aunque la exfoliación en fase líquida y la reducción de GO son los métodos principales para producir grafeno a nivel comercial para sistemas de almacenamiento

energético, existen otras técnicas disponibles (como descompresión de nanotubos de carbono o descarga de arco directa). Sin embargo, debido a sus costes elevados, estas técnicas siguen siendo relativamente marginales y, por lo tanto, inadecuadas para producción a granel.

2.6.2. En función de la morfología

En las últimas décadas, han ido surgiendo nuevos métodos de síntesis para la producción de híbridos de grafeno/nanopartículas. Estos nuevos métodos van desde esquemas novedosos hasta ligeros cambios en procedimientos ya conocidos que proporcionan la producción de un producto deseado.³² Dentro de esta categoría, los métodos de síntesis para la obtención de nanomateriales compuestos por grafeno/óxidos metálicos, se van a clasificar de la siguiente manera (Figura 2.17):

- Grafeno y/o derivados (rGO y GO) decorado con nanopartículas.
- Nanopartículas encapsuladas con grafeno o sus derivados.

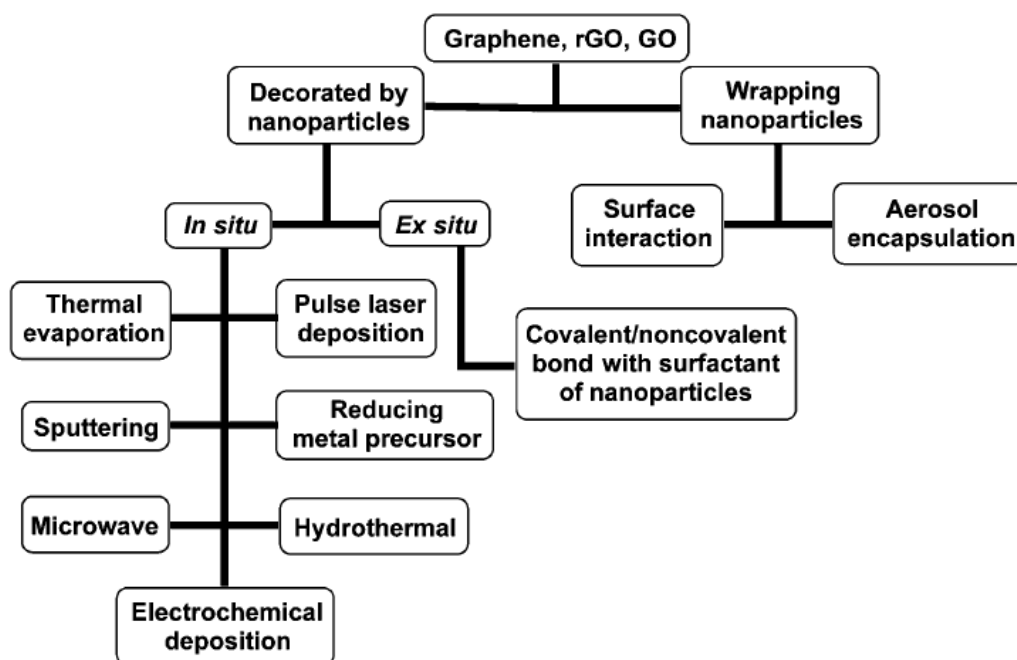


Figura 2.17. Resumen de varias técnicas de síntesis para dos clases de híbridos: (1) Grafeno o derivados (rGO y GO) decorado con nanopartículas y (2) nanopartículas envueltas por grafeno o sus derivados.⁸⁷

La principal diferencia entre estas dos clases es la relación de tamaño relativo entre las nanopartículas y las dimensiones laterales del material carbonoso: cuando el tamaño

de las nanopartículas está en el rango de unos pocos nanómetros, las nanopartículas son pequeñas y pueden decorar fácilmente la lámina de grafeno. Por el contrario, cuando el tamaño de partícula se vuelve comparable con el grafeno, esta lámina bidimensional carbonosa se puede utilizar para encapsular las partículas, lo que lleva al segundo tipo de híbridos.

Aunque se ha realizado una clasificación para la preparación de nanomateriales basados en grafeno con óxidos metálicos, las técnicas que se muestran pueden emplearse para la obtención de solo las nanopartículas o para la síntesis de éstas en presencia de cualquier otro material. Aunque la variedad de técnicas para la preparación de nanomateriales es muy amplia, en este apartado se van a exponer las técnicas más extendidas y estudiadas hasta la fecha.

2.7. Técnicas in-situ

La deposición de nanopartículas sobre la superficie inerte del grafeno se realiza con la ayuda de técnicas como tratamientos térmicos (evaporación térmica o descomposición), deposición de pulso de láser o “*sputtering*”. Estas técnicas permiten que el grafeno se conserve libre de defectos permitiendo una buena movilidad electrónica. Sin embargo, llevan asociadas altas presiones (10^4 Pa) y altas temperaturas ($>1,000^\circ\text{C}$) que dan un bajo rendimiento y además conllevan altos costes, impidiendo su viabilidad a gran escala.⁸⁷

2.7.1. Síntesis solvotermal/hidrotermal⁸⁸

Bajo el nombre de síntesis solvotermal se agrupan un conjunto de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un disolvente orgánico, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). Cuando el líquido que se emplea como disolvente es agua (el más común), el proceso se conoce como “síntesis hidrotermal”. Feng *et al.* reportaron la obtención de composites poliédricos óxido de níquel (NiO)/grafeno con forma de flor sintetizados mediante métodos hidrotermales.⁸⁹

En este tipo de síntesis, las ventajas son que la tendencia a aglomerarse que tienen las nanopartículas se reduce y por lo tanto se favorece la monodispersión de tamaños. Además, tanto la morfología como la cristalinidad del producto final pueden controlarse en cierta medida.

Como contrapartida, en este tipo de procesos, se producen subproductos que obligan a realizar post-tratamientos a la síntesis de purificación del material final. Otra de las desventajas de este método es que la producción de materiales es pequeña, debido a los peligros que conllevaría trabajar con volúmenes grandes de reacción sometidos a elevadas presiones.

2.7.2. Síntesis sol-gel^{88,90}

Aunque la síntesis sol-gel no está incluida en el esquema de la Figura 2.17, es un método que se emplea para la producción de nanopartículas, habitualmente óxidos metálicos. La reacción requiere la integración de una disolución de alcóxidos (o cloruros) metálicos (sol) en una matriz polimérica (gel). Una vez que los precursores están totalmente incorporados, se produce la reacción de hidrólisis que forma el producto. La deshidratación parcial del gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. El último paso de este proceso es la calcinación del sol-gel que causa la aglomeración de las partículas, resultando en una polidispersión dependiendo de la temperatura de calcinación y de la duración.⁹¹ Un esquema general del proceso se representa en la Figura 2.18.

Por ejemplo, Dam *et al.* sintetizaron un nuevo tipo de composite constituido por nanohilos de NiO/rGO mesoporoso mediante el método sol-gel en una mezcla de agua/etilenglicol.⁹² El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura, alta pureza y homogeneidad.

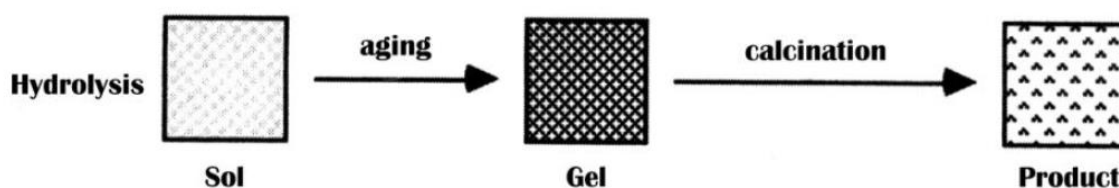


Figura 2.18. Esquema de la reacción sol-gel.

Sin embargo, existen varias desventajas que impiden el uso del método sol-gel a escala industrial. La necesidad del paso de calcinación a menudo da como resultado defectos estructurales, así como también polidispersidad. Con el fin de controlar y eliminar las reacciones secundarias no deseadas en el sol-gel, los agentes protectores se usan con frecuencia y muchas veces requieren etapas de purificación adicionales para obtener el producto deseado. Finalmente, la morfología de las partículas producidas puede ser problemática de controlar debido a las densidades de

empaquetamiento de las matrices, lo que da como resultado una eliminación desigual del disolvente en todo el sistema. Todo esto da como resultado un coste mayor para la producción del producto que incluso puede no llegar a tener la morfología o composición deseadas.

2.7.3. Reducción de precursores metálicos, coprecipitación

Los métodos de coprecipitación implican la aparición simultánea de procesos de nucleación, crecimiento, y/o aglomeración. Se emplean principalmente en las síntesis de óxidos metálicos en disolución.

Coprecipitación empleando sonoquímica.^{93,94} El empleo de ultrasonidos para la generación de reacciones químicas se conoce con el nombre de sonoquímica y consiste en la aplicación de ultrasonidos a un medio líquido. En el medio, se produce el fenómeno conocido como cavitación, que consiste en la formación de burbujas producidos por la “rotura” de un medio líquido y se genera cuando la presión alcanzada en el interior del líquido se encuentra suficientemente por debajo de la presión de vapor de este. Durante la implosión de estas burbujas se alcanzan temperaturas de unos 10,000 K y presiones de unas 10,000 atm (Figura 2.19).

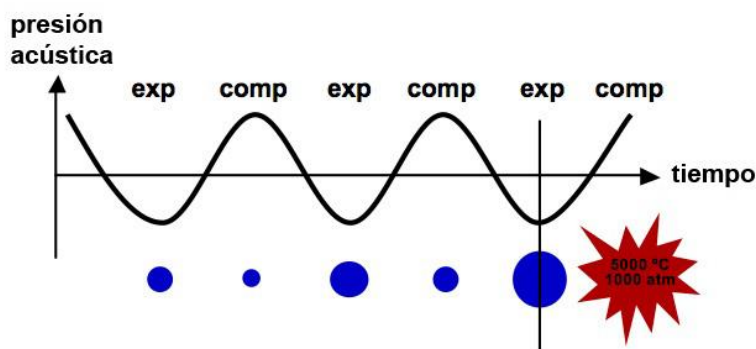


Figura 2.19. Esquema de una onda acústica.⁹⁵

En el caso de líquidos irradiados con ultrasonido, el colapso de la burbuja se produce a una mayor velocidad que el transporte de la energía generada a través del medio líquido, por lo que se generan los conocidos como punto caliente o “*hot spot*” de muy corto tiempo de vida. Éstos son considerados, hasta la fecha, como los responsables de las reacciones sonoquímicas. Esta técnica fue empleada por Zhang *et al.* para preparar nanotubos de óxido de cerio (CeO_2) en polietilenglicol.⁹⁶

El método sonoquímico proporciona ventajas tales como ser un método simple y eficiente para obtener nanopartículas de un tamaño muy pequeño (alrededor de 3 nm).

Además, este método induce una agitación eficiente en las mezclas de reacción sin requerir altas presiones ni temperaturas.

A pesar de todas las ventajas que supone el uso de una energía ultrasonidos en la síntesis de nanomateriales, hay que tener presente que la temperatura del sistema aumenta con los tiempos de sonicación, pudiendo incluso a llegar a degradar los disolventes empleados si no se realiza un buen control de la temperatura. Los tiempos altos de sonicación pueden repercutir en las propiedades del producto final, generando una mayor aglomeración del producto. Por último, cabe destacar que estos equipos tienen limitaciones geométricas, siendo los efectos de sonicación más destacables justo al lado de la zona de propagación de la onda.

Coprecipitación empleando microemulsiones:^{97,98,99} Esta técnica ha sido muy estudiada para la preparación de óxidos metálicos. Emplea soluciones de agua, aceite, surfactantes y otras fases inorgánicas con el fin de crear micelas.

Una de las ventajas de este tipo de reacciones es la reducción de los defectos de la red cristalina y que se obtiene una buena distribución de los cationes metálicos en todas las partículas debido a que la velocidad de reacción es lenta.

Sin embargo, hay varios inconvenientes, entre los que destaca el bajo rendimiento hacia el producto deseado y la alta generación de desechos. En ocasiones, los productos pueden requerir un tratamiento térmico si no presentan las propiedades deseadas.

Coprecipitación empleando microondas:^{100,101} Las microondas son una forma de energía electromagnética con frecuencias en el rango de 300 MHz a 300 GHz. Actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Yana *et al.* pudieron sintetizar óxido de cobalto (II, III) (Co_3O_4) de 3-5 nm de tamaño sobre una nanolámina de grafeno empleando microondas.¹⁰²

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología.

2.7.4. Precipitación a partir de disolventes eutécticos profundos

Gracias a la labor en la búsqueda de disolventes alternativos a los convencionales que pudieran solventar las limitaciones de los medios de reacción que se han empleado tradicionalmente, se ha puesto de manifiesto el gran potencial de los disolventes eutécticos profundos de bajo punto de fusión (DES, *Deep Eutectic Solvents*) como disolventes baratos y alternativos en distintos campos de la química. Los DES, pueden ser fácilmente obtenidos por la simple mezcla de sus componentes.

El término “DES” fue acuñado por Abbot *et al.* en 2003, cuando intentaban obtener líquidos a partir de una mezcla de sólidos de altos puntos de fusión. Se centraron en la interacción de una sal cuaternaria de amonio como la urea (punto de fusión de 133°C) con cloruro de N, N, N trimetilamonio (cloruro de colina, ChCl, punto de fusión 302°C) (Figura 2.20). La combinación de estos dos sólidos de elevado punto de fusión en una proporción 2:1 respectivamente conduce a la formación de una mezcla líquida de un punto de fusión de 12°C con propiedades especiales como disolvente. Posteriormente, con el objetivo de disminuir la energía y obtener mezclas con puntos de fusión menores, se emplearon otras sales. Los DES son, por tanto, el resultado de la fuerte interacción entre un donante de hidrógeno (DH) y un aceptor de hidrógeno (AH). Así, existe una gran variedad de combinaciones de materiales de partida, de forma que se pueden controlar las propiedades físicas y de fase de los disolventes eutécticos profundos, y modelar así, la habilidad para disolver solutos de distinta naturaleza.

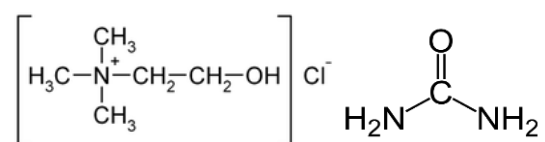


Figura 2.20. A la izquierda, fórmula química del cloruro de colina, a la derecha fórmula química de la urea.

Aunque la mayoría de los DES se obtienen a partir del ChCl, que es una especie iónica, no deben considerarse como líquidos iónicos tradicionales ya que pueden obtenerse a partir de especies no iónicas. Además, si se comparan con los líquidos iónicos, los DES presentan una serie de ventajas entre las que puede destacarse su bajo precio, su simpleza en la preparación, su biodegradabilidad y no toxicidad.¹⁰³ Los líquidos iónicos se emplean en muchos campos de la nanotecnología los usos de sus análogos (DES) aún son pocos. Por ejemplo, los DES se han usado para la síntesis de nanopartículas de metales y óxidos de metales, tales como óxidos de zinc (ZnO)¹⁰⁴ u óxidos de vanadio (V₂O₅)¹⁰⁵ debido a sus excelentes propiedades y respeto al medio

ambiente. Como contrapartida, cabe destacar que hay poco control sobre la morfología de los productos finales ya que no hay demasiada información sobre los procesos de reacción que tienen lugar. A esto, hay que añadir que estos disolventes se degradan a temperaturas bajas ($< 100^{\circ}\text{C}$).

2.8. Técnicas ex-situ¹⁰⁶

Otra ruta importante para la preparación de composites de material carbonoso/ MO_x es la dispersión de las nanopartículas prefabricadas en presencia del otro material en un disolvente. Este método se define como síntesis ex-situ de nanocomposites. Esta síntesis es un método alternativo que ofrece un buen control sobre el tamaño, forma y funcionalidad de los productos. Sin embargo, el proceso ex-situ requiere la preparación de los materiales con alguno de los métodos esquematizados además de post-tratamientos que modifiquen la superficie de las nanopartículas con el fin de crear interacciones no covalentes entre éstas y la superficie de los materiales bidimensionales.

2.9. Resumen de los métodos de síntesis

En la Tabla 2.6 se recogen las características principales de cada método de síntesis planteado en esta memoria, con el fin de poder comparar los distintos procesos.

Tabla 2.6. Resumen de las técnicas principales de preparación de NMs.

Síntesis	Tª y P	η (rto)	Post-tratamiento	Control proceso	Escalable	Coste
Evaporación, "Sputtering" y láser	Elevadas	Bajo	-	Sí	No	Elevado
Solvotérmicos	Moderadas	Bajo, subproductos	Sí	Sí	No	Elevado
Sol-gel	Ambiente	Alto	Sí	No control propiedades	-	Elevado
Sonoquímica	Ambiente, genera alta Tª	Alto	No	No control aglomeración	Sí	Elevado (equipo)
Micelas	Ambiente	Bajo, subproductos	Sí	Sí	No	-
Microondas	Moderadas	Alto	No	No control morfología	No	-
DES	Ambiente	Bajo, variedad de tamaños	Sí	No control morfología	No	Bajo
Ex-situ	Ambiente	Alto	-	Depende de síntesis	Sí	Depende de síntesis

Capítulo 3

Descripción experimental

Capítulo 3

Descripción experimental

Los diferentes estudios de laboratorio y a nivel planta piloto que se recogen en esta memoria han sido realizados siguiendo metodologías con características comunes. Tras una extensa revisión bibliográfica se han adoptado varios métodos de síntesis, adaptándolos a las necesidades puntuales y a los reactivos y el equipamiento disponible. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas con el fin de conocer el material con el que se trabajaba y poder correlacionar sus propiedades físico-químicas con su rendimiento electroquímico. Este último no es sólo el objeto de investigación sino también el objetivo de la empresa: generar materiales con alto desempeño electroquímico cuyo escalado sea viable desde un punto de vista industrial.

3.1. Materiales

Para la parte experimental de síntesis de nanomateriales de este trabajo se han empleado distintas bases carbonosas (grafenos y óxido de grafeno reducido, rGO), tres óxidos metálicos (MO_x) de partida (óxido de zinc, ZnO; óxido de manganeso (IV), MnO_2 y óxido de manganeso (II, III), Mn_3O_4) y distintos reactivos que quedan reflejados en la Tabla 3.2. Además, se precisó de otros materiales (Tabla 3.1) para configurar los electrodos de la caracterización electroquímica.

Tabla 3.1. Materiales empleados en el análisis electroquímico.

Material	Suministrador	Características
Espuma de níquel ¹⁰⁷	Goodfellow	Pureza 99.5%, espesor: 1.6 mm.
Negro de carbono (XP) ¹⁰⁸	Asbury Carbons	S_{esp} : 123 m ² /g
Politetrafluoroetileno (PTFE) ¹⁰⁹	ACROS Organics	Pureza = 99%
Hidróxido potásico (KOH) ¹¹⁰	VWR	Pureza = 85-100%
Sulfato sódico (Na_2SO_4) ¹¹¹	VWR	Pureza > 99%

Tabla 3.2. Materias primas empleados en la síntesis de nanomateriales.

Material	Suministrador	Características
Grafeno ¹¹²	XG Sciences XGnP300	S _{esp} : 300 m ² /g, espesor: 1-20 nm
Grafeno ¹¹³	GrapheneTech GP-500	S _{esp} : 500 m ² /g, n.º capas: 2-10
Óxido de grafeno reducido (rGO) ¹¹⁴	Graphenea	S _{esp} : 498 m ² /g
Tetraóxido de manganeso (II, III) (Mn ₃ O ₄) ¹¹⁵	Sigma-Aldrich	Pureza: 97%, ρ: 4.8 g/mL
Tetraóxido de manganeso (II, III) (Mn ₃ O ₄) ¹¹⁶	Laborat	Pureza 97%
Óxido de Zinc (ZnO) ¹¹⁷	Sigma-Aldrich	Pureza > 80%
2-hidroxi-N, N, cloruro de N-trimetiletanaminio (cloruro de colina) ¹¹⁸	Chemical Point	Pureza = 99%
Propan1,2,3-triol (glicerol) ¹¹⁹	Let's Lab	Pureza = 99.5%, ρ: 1.26 g/mL
Ácido propanoico (a. malónico) ¹²⁰	Alfa Aesar	Pureza 99%, ρ: 1.62 g/mL
Etanol ¹²¹	Let's Lab	Pureza = 96%
Hidróxido sódico (NaOH) ¹²²	VWR	Pureza > 97%
Permanganato potásico (KMnO ₄) ¹²³	VWR	Pureza > 99%
Sulfato de manganeso (II) (MnSO ₄) ¹²⁴	Alfa Aesar	Pureza > 99%
Poli(oxietileno)(PEG) ¹²⁵	VWR	PM = 2,000 g/mol
Óxido de manganeso (IV)(MnO ₂) ¹²⁶	Sigma-Aldrich	Pureza > 99%

3.2. Síntesis de nanomateriales compuestos a escala de laboratorio

Para cumplir los objetivos marcados inicialmente, han sido sintetizados nanomateriales basados en grafeno que serán posteriormente estudiados como electrodo en celdas de tres electrodos. Los grafenos se combinaron con óxidos de manganeso, por ser materiales con buenas propiedades electroquímicas y con óxidos de zinc, por ser un material prometedor en el campo de la electroquímica.

A nivel de laboratorio se estudiaron tres métodos de síntesis para la obtención de los nanomateriales híbridos. Los tres procesos se caracterizaron por su sencillez, por incluir reactivos de fácil manipulación y por seguir una metodología común: disolución de los óxidos metálicos comerciales o de los precursores, dispersión del grafeno u óxido de grafeno reducido y precipitación de nanopartículas sobre el mismo.

Los reactivos utilizados para las síntesis presentadas fueron todos de calidad analítica y fueron suministrados por diferentes proveedores como se ha mostrado en las tablas anteriores (Tabla 3.1 y Tabla 3.2).

3.2.1. Síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno y óxidos de manganeso por oxidación y precipitación de precursores¹²⁷

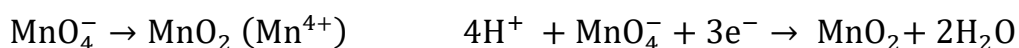
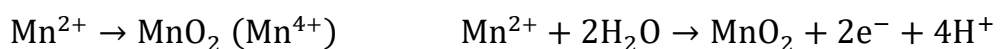
El objetivo de esta síntesis fue la obtención de materiales compuestos por grafeno GP-500 y nanopartículas de óxido de manganeso (IV) con fase cristalina α .

Las nanopartículas de óxido de manganeso pueden sintetizarse a partir de reacciones redox entre sales de manganeso en las que el producto es precipitado en condiciones controladas. La precipitación de las especies químicas disueltas en presencia de grafeno se produce por adición de un compuesto precipitante o por cambios de temperatura y/o presión.¹²⁷

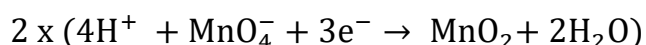
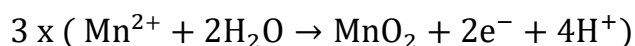
En esta síntesis en concreto, para la formación de las nanopartículas se partió de una disolución de MnSO_4 a la que se le añadió KMnO_4 para promover la oxidación de la especie metálica y posterior precipitación del MnO_2 .

Las reacciones que tienen lugar durante este proceso se detallan a continuación:

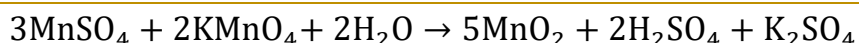
Semirreacciones redox:



Estequiometría iónica:



Reacción global:



Descripción del procedimiento general: en el presente trabajo se sintetizaron partículas de MnO_2 a partir de los precursores indicados. Además, se adicionó polietilenglicol (PEG) como agente direccionador, que actúa como una plantilla durante la generación de las nanopartículas del óxido deseado.¹²⁷

Se partió de tres disoluciones distintas, cuyas cantidades se detallan en la Tabla 3.3: polietilenglicol en etanol, sulfato de manganeso (MnSO_4) en agua y permanganato potásico (KMnO_4) en agua. En primer lugar, se mezclaron las disoluciones de sulfato y del agente direccionador en un baño de ultrasonidos durante 30 min. Se adicionó el material carbonoso, grafeno GP-500, y se sonicó con una punta de ultrasonidos (Hielscher UP400St) durante 30 min con el fin de obtener una buena dispersión. Durante 30 min adicionales, se adicionó gota a gota la disolución de permanganato potásico. Esto originó las reacciones redox anteriormente descritas que dieron lugar al producto buscado: $\alpha\text{-MnO}_2$.

La muestra se filtró a vacío a través de una membrana de nylon ($0.45\ \mu\text{m}$) y el sólido obtenido se redispersó en etanol para eliminar completamente los residuos. El producto obtenido tras la nueva filtración se secó en estufa (Selecta Digiheat) a 100°C durante 12 h.

Las síntesis realizadas por este método consistieron en variar las proporciones másicas del grafeno y del óxido. Un resumen de los ensayos se recoge en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Características de composición y concentración de las síntesis realizadas mediante reacciones redox sobre grafeno.

ID	wt% G	g MnSO_4	g KMnO_4
R1	90	0.12 ($8.0 \cdot 10^{-4}$ mol)	0.08 ($5.0 \cdot 10^{-4}$ mol)
R2	80	0.12 ($8.0 \cdot 10^{-4}$ mol)	0.08 ($5.0 \cdot 10^{-4}$ mol)
R3	70	0.60 ($4.0 \cdot 10^{-3}$ mol)	0.40 ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mol)
R4	60	0.60 ($4.0 \cdot 10^{-3}$ mol)	0.40 ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mol)
R5	50	1.32 ($8.8 \cdot 10^{-3}$ mol)	0.93 ($6.0 \cdot 10^{-3}$ mol)
R6	50	1.81 ($1.2 \cdot 10^{-2}$ mol)	1.19 ($7.5 \cdot 10^{-3}$ mol)

3.2.2. Síntesis de nanomateriales empleando disolventes eutécticos profundos (DES, *Deep eutectic solvents*)

El objetivo de esta preparación fue la obtención de materiales compuestos por grafeno C-300 combinado con nanopartículas de MnO_2 , Mn_3O_4 y ZnO , disolviendo los respectivos óxidos comerciales en un determinado DES.

Una de las características más prometedoras de los disolventes eutécticos profundos es que permiten la solubilidad de varios óxidos metálicos, especialmente el ZnO. La solubilidad de dichos óxidos metálicos se pierde cuando la disolución formada (DES + MO_x) se mezcla con otra sustancia líquida miscible con dicho DES, como agua o etanol. En este ámbito, estas sustancias se conocen como antisolventes, ya que su función consiste en diluir el DES, debilitando y finalmente rompiendo los enlaces de hidrógeno entre sus componentes,¹²⁸ haciendo que los óxidos metálicos presentes en el medio pierdan su solubilidad en el mismo y precipiten, resultando en la nucleación y el crecimiento de nanoestructuras del óxido metálico.¹²⁹

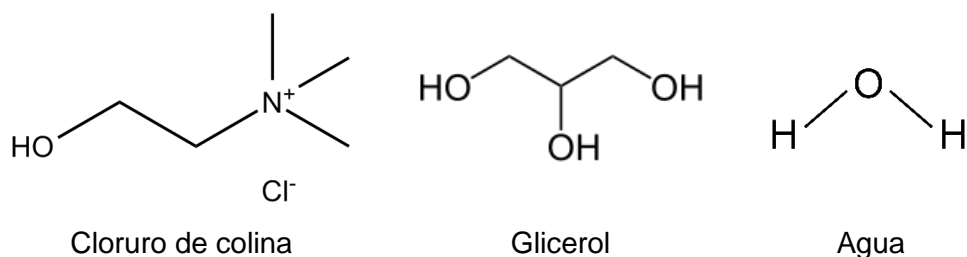
Para el presente trabajo se seleccionaron aquellos DES que permiten disolver una mayor cantidad de óxido: cloruro de colina/ácido malónico y cloruro de colina/glicerol. En la Tabla 3.4 se muestran diferentes datos de solubilidad de algunos óxidos metálicos en distintos DES.

Tabla 3.4. Solubilidad (en ppm) de algunos óxidos metálicos (MO_x) en distintos DES (Tabla modificada).¹²⁹ (ChCl: Cloruro de colina; U: urea; AM: ácido malónico; EG: etilenglicol).

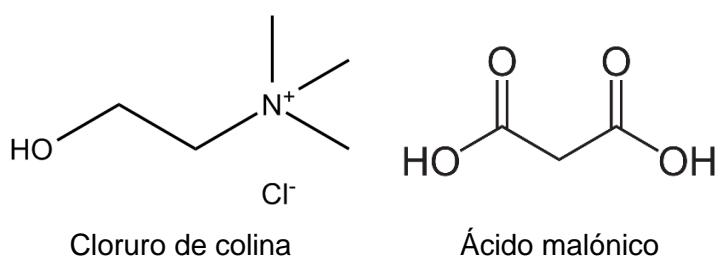
MO _x	ChCl:AM	ChCl:U	ChCl:EG
	1:1 mol	1:2 mol	1:2 mol
MnO	6,816	0	12
MnO ₂	114	0.6	0.6
Mn ₂ O ₃	5,380	0	7.5
ZnO	16,217	1,894	469
Fe ₃ O ₄	2,314	6.7	15

Las mezclas eutécticas empleadas en esta memoria se obtuvieron en todos los casos empleando una sal de amonio cuaternaria (cloruro de N, N, N-trimetiletanolamónio, cloruro de colina, ChCl), la cantidad necesaria del correspondiente dador de hidrógeno (glicerol, G o ácido malónico, AM) y en alguno de los casos, la cantidad necesaria de agua, W. Mediante la adición de una cierta cantidad de agua se modificaron ligeramente las propiedades de los disolventes, reduciendo su viscosidad y simplificando la síntesis.

▪ **DES (1ChCl:2G:1W)** = Mezcla eutéctica formada por 1 equivalente de cloruro de colina, 2 equivalentes de glicerol, 1 equivalente de agua.



▪ **DES (1ChCl:1AM)** = Mezcla eutéctica formada por 1 equivalente de cloruro de colina, 1 equivalente de ácido malónico.



La preparación de los DES se llevó a cabo mediante la mezcla de los componentes descritos a 80°C durante 2 horas bajo agitación.

1. Síntesis de nanomateriales compuestos en DES ChCl:G:W (1:2:1)

El óxido metálico correspondiente a cada experimento se añadió a un disolvente formado por cloruro de colina:glicerol:agua (1:2:1). La mezcla se homogeneizó con un dispersor (Polytron PT61000) durante 4 minutos a 5,000 rpm, y se sonicó con una sonda de ultrasonidos (Hielscher UP400St) durante 45 min a una potencia de 100 W. El proceso de sonicación se llevó a cabo en un reactor de 75 mL provisto de refrigeración. En la Figura 3.1, se muestra la sonda de ultrasonidos (US) de Hielscher.

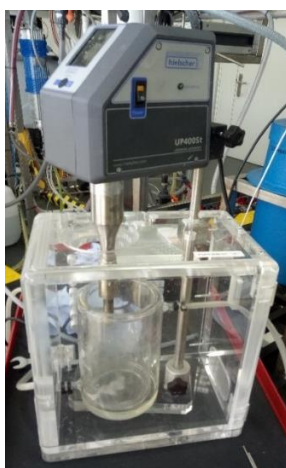


Figura 3.1. Proceso de sonicación realizado con una sonda de ultrasonidos Hielscher.

Posteriormente, se añadió la cantidad necesaria de grafeno (en los materiales preparados se empleó XG Sciences XGnP300) para obtener un composite con una relación en masa 1:1 (grafeno/MO_x) y se repitieron los procesos de dispersión y de sonicación bajo las mismas condiciones.

Con el fin de generar el nanomaterial compuesto por grafeno y el MO_x deseado, la dispersión preparada se adicionó sobre etanol absoluto (mismo volumen que la dispersión preparada). Tras 30 minutos de agitación moderada, la mezcla resultante se filtró a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 µm). El sólido se lavó con etanol absoluto para arrastrar los restos de disolvente remanentes y se secó en estufa (Selecta Digiheat) a 100°C durante 12 horas.

Antes de ser caracterizadas, las muestras se trataron a 400°C en atmósfera de nitrógeno durante 4 h. Este tratamiento térmico se llevó a cabo para eliminar posibles residuos volátiles y favorecer la interacción entre las fases sin generar procesos de combustión en el material carbonoso.¹³⁰ Estos experimentos también se realizaron empleando un baño de ultrasonidos en lugar de la sonda como se recoge en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Síntesis realizadas con el DES ChCl:G:W (1:2:1).

ID	MO _x	wt% G	Energía
G1	MnO ₂	50	Baño de US
G2	MnO ₂	50	Sonda de US
G3	Mn ₃ O ₄	50	Baño de US
G4	Mn ₃ O ₄	50	Sonda de US
G5	ZnO	50	Baño de US

2. Síntesis de composites en DES ChCl:AM (1:1)

El MO_x correspondiente a cada experimento se añadió a un disolvente formado por cloruro de colina:ácido malónico (1:1). La mezcla se sonicó en un baño ultrasonidos durante 4 h hasta obtener una disolución completa del óxido metálico.

Posteriormente, se añadió la cantidad necesaria de grafeno (GrapheneTech GP-500) para obtener un composite con una relación en masa 1:1 (grafeno/MO_x) y se sonicó de nuevo en un baño de ultrasonidos 1 h.

Con el fin de producir la precipitación del MO_x sobre el grafeno, la dispersión se adicionó sobre etanol absoluto (mismo volumen que la dispersión preparada). Tras 30 minutos de agitación moderada, la mezcla resultante se filtró a vacío a través de una

membrana de nylon (0.45 μm). El sólido se lavó con etanol absoluto para arrastrar los restos de disolvente remanentes y se secó en la estufa (Selecta Digiheat) a 100°C durante 12 h. Estos resultados no fueron satisfactorios como se explicará en el Capítulo 5.

3.2.3. Síntesis de nanomateriales a partir de la disolución de los óxidos metálicos en disolventes acuosos ácidos y posterior precipitación

El objetivo de esta investigación fue la obtención de nanomateriales formados por GP-500/ $\delta\text{-MnO}_2$ y rGO/ZnO, y de nanopartículas de $\delta\text{-MnO}_2$ y ZnO a partir de la disolución de ZnO y Mn_3O_4 comerciales en disolventes acuosos ácidos.

Este proceso consiste en la disolución de los óxidos metálicos en disolventes formados por una mezcla de agua y un ácido carboxílico. Los grupos carboxílicos de los ácidos forman enlaces débiles con los óxidos produciendo modificaciones en su superficie, permitiendo posteriormente su solubilización cuando se aporta al medio una cantidad de energía apropiada. Estos ácidos orgánicos pueden ser mono, di o tri carboxílicos; como por ejemplo ácido malónico, oxálico o cítrico. Este efecto ha sido descrito por Cunningham *et al.*¹³¹

La síntesis de estos materiales se llevó a cabo mediante la adición del óxido metálico en una disolución de ácido malónico en agua.

Descripción del procedimiento general: las cantidades adecuadas de óxido metálico (solubilidades 1.5-3 g/L) se añadieron en el disolvente formado por ácido malónico en agua, en proporción molar 1:6 y se sonicaron en un baño ultrasonidos durante 1 h aproximadamente, hasta obtener una disolución completa del óxido metálico.

Posteriormente, en los casos donde se buscaba la obtención de un híbrido, se añadió la cantidad necesaria de grafeno (GrapheneTech GP-500 u óxido de grafeno reducido) para obtener un composite con una relación en masa 1:1 (grafeno/ MO_x) y se sonicaron de nuevo en un baño de ultrasonidos durante 1 h adicional.

Con el fin de comenzar la precipitación del MO_x tanto en presencia del grafeno como aislado, se adicionó una disolución de hidróxido sódico (NaOH) para alcanzar un pH por encima de 10. La adición de esta base se realizó en presencia de agitación o sonicación. Tras adicionarla, las mezclas resultantes se filtraron a vacío a través de una membrana

de nylon (0.45 μm). El sólido se lavó con agua y posteriormente con etanol absoluto y se secó en la estufa (Selecta Digiheat) a 100°C durante 12 horas.

En este trabajo se prepararon por un lado composites de óxido de grafeno reducido y ZnO, y por otro, nanomateriales híbridos de grafeno y óxidos de manganeso. En el primer caso se parte de ZnO comercial (Sigma Aldrich) y en el segundo de un óxido de manganeso (II, III) comercial (Sigma Aldrich). Por las características del ZnO se realizaron varias síntesis en las que se estudió el efecto del pH final sobre el producto final.

Para ambos tipos de materiales se estudió la influencia de la concentración de la base, la velocidad de adición de ésta y la energía aportada durante la precipitación de los óxidos metálicos sobre las propiedades macroscópicas del material final.

Los materiales sintetizados con óxido de zinc se recogen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:6 para la obtención de nanopartículas de ZnO empleando placa de agitación.

ID	wt% G	[NaOH] (M)	Velocidad de adición (L/h)
AZ1	0	1	0.3-0.5
AZ2	0	1	0.3-0.5
AZ3	0	1	2-3
AZ4	0	1	2-3
AZ5	0	1	2-3
AZ6	0	1	2-3
AZ7	0	1	2-3
AZ8	50	1	0.3-0.5
AZ9	50	1	2-3
AZ10	0	5	0.3-0.5
AZ11	0	5	0.3-0.5
AZ12	0	5	0.3-0.5
AZ13	0	5	0.3-0.5
AZ14	0	5	0.3-0.5
AZ15	0	5	2-3
AZ16	50	5	0.3-0.5
AZ17	50	5	2-3

En la Tabla 3.7 se muestran los experimentos llevados a cabo en el laboratorio para obtener diferentes nanomateriales compuestos por óxidos de manganeso (MnO_x) bajo agitación mecánica.

Tabla 3.7. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:6 para la obtención de nanopartículas de óxido de manganeso y G/MnO_x empleando agitación mecánica.

ID	wt% G	[NaOH] (M)	Velocidad de adición (L/h)
A1	0	1	0.3-0.5
A2	50	1	0.3-0.5
A3	0	1	2-3
A4	50	1	2-3a
A5	0	2.5	0.3-0.5
A6	50	2.5	0.3-0.5
A7	0	2.5	2-3
A8	50	2.5	2-3
A9	0	5	0.3-0.5
A10	50	5	0.3-0.5
A11	0	5	2-3
A12	50	5	2-3
A13	0	10	0.3-0.5
A14	50	10	0.3-0.5
A15	0	10	2-3
A16	50	10	2-3

En la Tabla 3.8 se resumen las síntesis realizadas para productos con MnO_x obtenidos en el baño ultrasónicos.

Tabla 3.8. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:6 para la obtención de nanopartículas de G/MnO_x empleando baño ultrasónicos.

ID	wt% G	[NaOH] (M)	Velocidad de adición (L/h)
B1	50	1	0.3-0.5
B2	50	1	2-3
B3	50	2.5	0.3-0.5
B4	50	2.5	2-3
B5	50	5	0.3-0.5
B6	50	5	2-3
B7	50	10	0.3-0.5
B8	50	10	2-3

3.3. Diseño de la planta piloto

Este apartado recoge el diseño y la construcción de una planta piloto con una capacidad de producción de 100 kg/año de nanomateriales. Esta planta piloto es capaz de reproducir los procesos de laboratorio para las síntesis de nanomateriales descritas anteriormente.

Los pasos seguidos para completar con éxito la construcción de la planta piloto fueron los siguientes:

- Investigación y desarrollo del proceso (nivel de laboratorio): se llevaron a cabo numerosas pruebas a nivel de laboratorio con el fin de comprobar que los métodos de producción de nanomateriales eran escalables. Durante esta etapa se recopilaban múltiples datos del proceso que posteriormente se emplearon en el diseño de la planta piloto y la evaluación económica.
- Diseño de proceso: durante esta etapa se realizaron los balances de materia y energía, diagramas de flujo del proceso, y se seleccionaron la instrumentación y los controles adecuados para la síntesis. También se determinaron los tamaños de los equipos principales.
- Construcción de la planta: tras haber diseñado el proceso, se procedió a realizar la ingeniería básica y de detalle, selección y compra de equipos, desarrollo de software y las operaciones de construcción (incluyendo estructuras, tuberías, circuitos eléctricos y parámetros de control). La mayor parte de ésta se ha omitido en el presente documento porque carece de interés para el trabajo de la tesis doctoral.
- Operación en la planta. La ejecución de esta etapa incluyó pruebas de puesta en marcha, ajustes y estudios de optimización. Los datos obtenidos durante estas pruebas se correlacionaron con los datos de laboratorio para garantizar la calidad del producto y poder comenzar con la producción.

La planta piloto es la principal herramienta para la producción de nanomateriales. Además de producir mayores cantidades de producto y estimar los costes de producción, las principales ventajas de este equipo son: reducir tanto la energía como los recursos necesarios para cada proceso, disminuir el tiempo y los residuos generados, así como automatizar tareas en las que los trabajadores puedan estar expuestos a algún tipo de riesgo.

3.3.1. Ingeniería Conceptual

La ingeniería conceptual es una de las primeras etapas del proceso de escalado que tiene como fin identificar la viabilidad técnica de los procesos a pequeña escala y establecer las pautas para el desarrollo de la ingeniería básica y de detalle. El objetivo fue comprender el funcionamiento de las diferentes síntesis a escala de laboratorio (apartado 3.2) para proceder con la mejor solución en términos de eficiencia, economía y tiempo, asegurando su reproducibilidad y repetibilidad.

Se estudiaron los mecanismos involucrados, así como los parámetros clave en cada uno de ellos. Los numerosos datos adquiridos ayudarían posteriormente en el desarrollo y diseño de la planta.

Durante esta etapa fue necesario determinar, entre otros:

- Capacidad de producción objetivo, así como las materias primas y productos a emplear para ello.
- Descripción general de la instalación.
- Normativa y regulación de los equipos y del proceso de síntesis.
- Diagramas de bloques, diagramas de procesos básicos.
- Descripción del proceso (a nivel de laboratorio).
- Lista de equipos preliminares.
- Estimación económica de la inversión $\pm 30\%$.

Antes de determinar cada uno de estos puntos, fue necesario verificar si los procesos empleados a escala de laboratorio eran escalables (vigilancia de la tecnología del mercado) y, determinar cómo integrarlos a todos dentro de una cadena de producción común.

Durante esta etapa se elaboraron los primeros diseños y se dibujaron los primeros diagramas de bloques (DB), Figura 3.2, que posteriormente condujeron al desarrollo de los diagramas de flujo del proceso (PFD, *Process Flow Diagram*) y de los diagramas de instrumentación y tuberías (P&ID, *Piping and Instrumentation Diagram*).

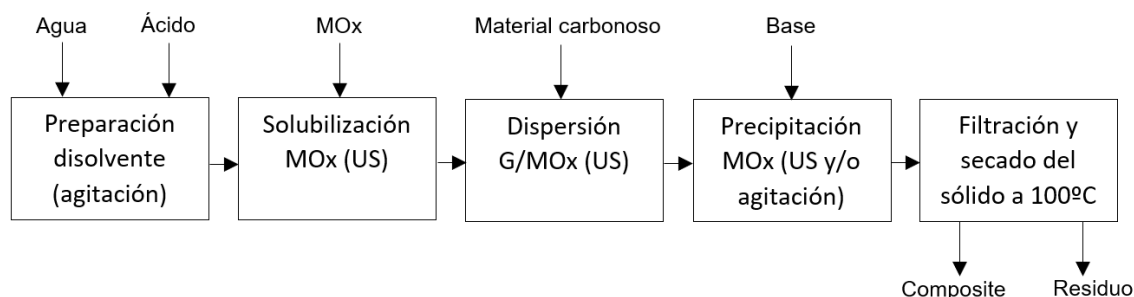


Figura 3.2. Diagrama de bloques del proceso.

En cada una de las etapas del proceso, se identificaron cuáles eran los equipos necesarios y se contactó con diferentes proveedores y distribuidores (Tabla 3.9), tanto nacionales como internacionales (Europa y EE. UU.). Por otro lado, se realizó un estudio de las diferentes tecnologías disponibles para cada operación a escala piloto.

Tabla 3.9. Proveedores identificados para equipos a nivel semi-industrial.

Proveedores		
Sonicación	Filtración	Bombas
Bandelin	Alfa Laval	Seepex
Hielscher	DrM	Inoxpa
Sonomechanich	Heinkel	Bominox
Synetude	Pall	Viking
	Popeinc	
	Sartorius	

Hay que destacar que al implementar nuevos esquemas de producción es necesario que existan equipos disponibles a escala piloto. Muchas de las tecnologías empleadas a nivel de laboratorio son completamente diferentes a escalas mayores y requiere que los métodos y equipos sean rediseñados en muchos casos, como se muestra en la Figura 3.3.

Tras realizar un exhaustivo estudio del mercado pudo comprobarse que las operaciones requeridas para la síntesis de nanomateriales podían llevarse a cabo con equipos comerciales, y, por tanto, se puede indicar que la tecnología disponible actualmente a mayor escala permite el escalado del proceso de producción.

La producción a escala piloto se lleva a cabo en un proceso por lotes, es decir, un proceso discontinuo. Estos procesos se caracterizan por la producción de una cantidad determinada de material que somete a distintos procesamientos durante un tiempo finito.

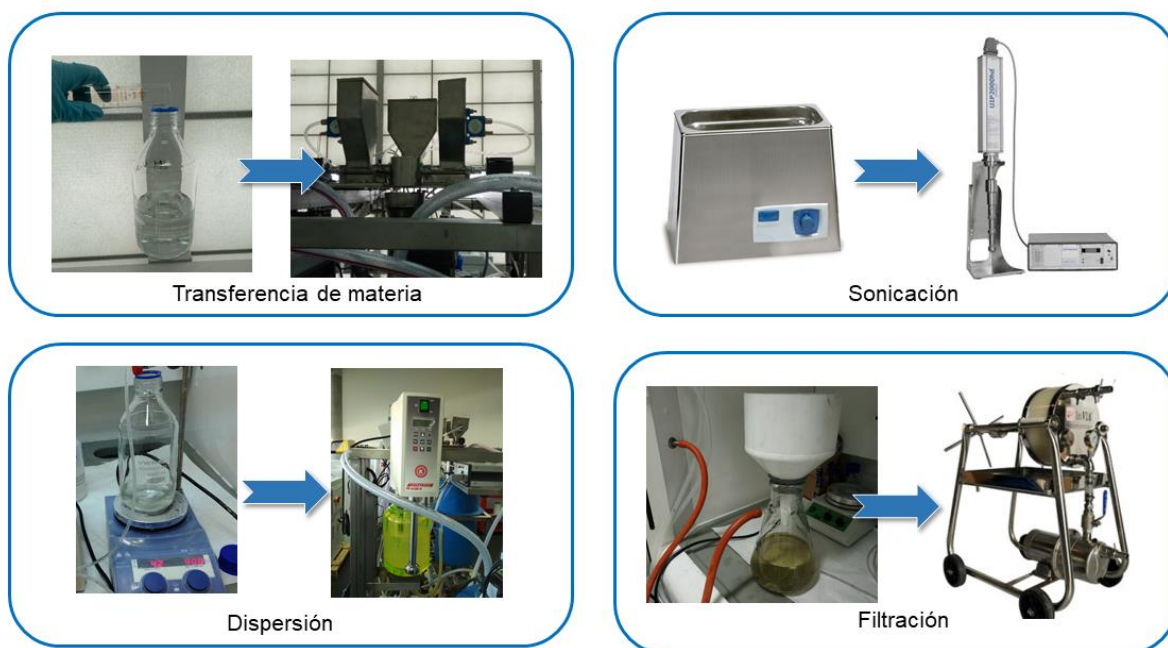


Figura 3.3. Diferencias entre dispositivos empleados a distintas escalas.

Una vez identificada la tecnología se determinó la producción anual objetivo con el fin de calcular la capacidad y el tamaño de los equipos de la planta. La producción anual de la planta piloto se fijó en 100 kg/año (Figura 3.4).

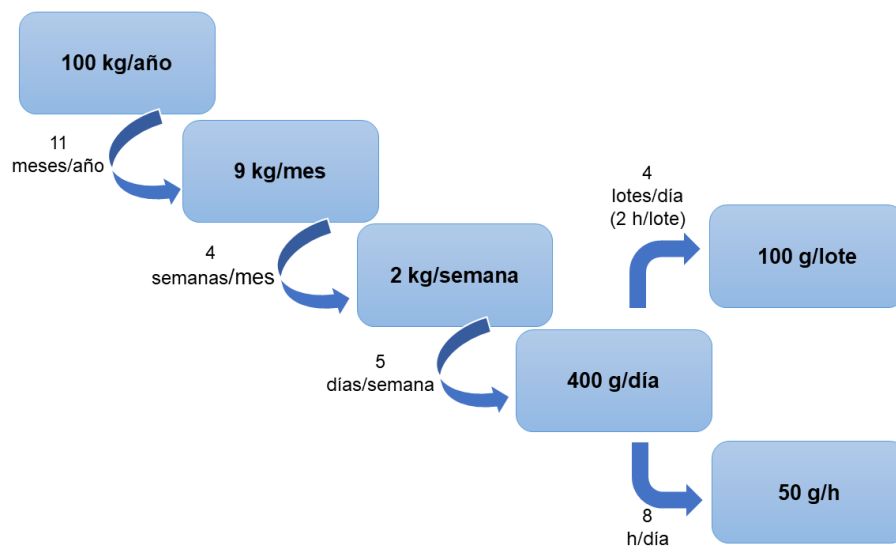


Figura 3.4. Estimación de la producción.

A partir del esquema de cálculo mostrado en la Figura 3.4 y considerando los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, se calculó la producción mensual (11 meses laborales en un año), semanal (4 semanas de media en un mes) y diaria (5 días a la semana). Realizando una rápida estimación a partir de los tiempos de síntesis de laboratorio, y descartando los tiempos de limpieza y los tiempos muertos entre síntesis,

se estableció una duración de 2 horas por cada lote. A partir de este dato se obtuvo que la cantidad de producto que se debía obtener en cada lote para cumplir con la producción objetivo fijada era de 100 g/lote.

3.3.2. Ingeniería Básica

La ingeniería básica de la planta piloto reúne el diseño básico, la definición de los principales parámetros de operación y la determinación de las características más relevantes de los equipos principales, así como una descripción detallada de la operación y del proceso. Las principales tareas llevadas a cabo fueron las siguientes:

- Definición de las bases de diseño.
- Características y riesgos de los principales productos y materias primas a emplear.
- Elaboración de los diagramas de flujo del proceso.
- Especificaciones técnicas de los equipos principales.

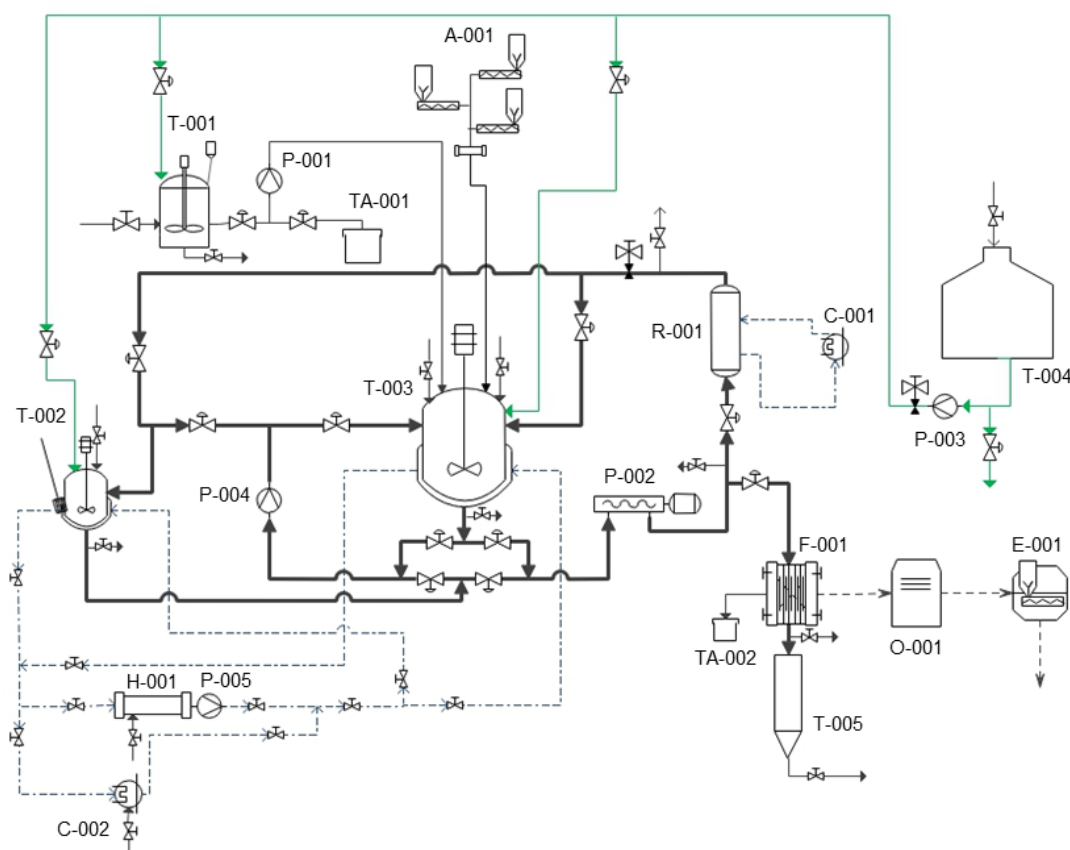


Figura 3.5. Diagrama de flujo del proceso de síntesis.

Según el procedimiento descrito en el diagrama de bloques de la Figura 3.2, se elaboró un diagrama de flujo (Figura 3.5) donde quedan reflejadas de manera esquemática todas las etapas de la síntesis y los flujos entre ellos.

De todas las síntesis estudiadas a nivel de laboratorio, se va a escalar aquella en la que la precipitación del MO_x se lleva a cabo tras su disolución en medio ácido. La síntesis puede llevarse a cabo en siete etapas, presentadas a continuación.

1. Preparación del disolvente: para la preparación del disolvente se adicionan el agua y la cantidad correspondiente de ácido malónico al tanque pre-mezclador (T-001), y se somete a agitación a baja temperatura (30°C) durante 10 min.

2. Disolución del MO_x : en primer lugar, se alimenta el disolvente fresco al tanque de mezclado (T-002 o T-003) donde se agrega el MO_x . El óxido se encuentra en fase sólida y no se disuelve fácilmente, por lo que se somete la mezcla a una agitación vigorosa a temperaturas próximas a los 50°C , además de ser recirculado a través del reactor ultrasonidos (R-001).

3. Dispersión del grafeno: una vez que se consigue la solubilización completa del óxido metálico, se adiciona el material carbonoso, grafeno GrapheneTech GP-500 al tanque T-002 o T-003. Para conseguir una buena dispersión del material en todo el disolvente vuelve a repetirse el mismo procedimiento llevado a cabo en la disolución del MO_x : se aplica una agitación vigorosa al medio, y se recircula la disolución a través del reactor ultrasonidos (R-001), en este caso a temperatura ambiente.

4. Precipitación: el siguiente paso consiste en basificar el medio para lograr la precipitación de las nanopartículas. Para lograrlo se incorpora al mismo tanque T-002 o T-003 el volumen de hidróxido sódico (NaOH) necesario para alcanzar un pH superior a 10. Esta cantidad dependerá del volumen y la composición del disolvente empleado, así como de la concentración de la disolución básica.

5. Filtración: una vez alcanzado el pH deseado se considera que todo el MO_x disuelto ha precipitado en presencia del grafeno, formando el nanomaterial híbrido. Para separar la fase sólida (material objetivo) del líquido (compuestos residuales), se realiza la operación de filtración (F-001). Esta es la etapa limitante de esta síntesis puesto que el filtro debe filtrar una gran cantidad de producto en un tiempo razonable antes de colmatarse. De todas las soluciones posibles a nivel industrial, se escogió un filtro prensa para llevar a cabo esta etapa.

6. Secado: con el fin de eliminar todos los residuos que puedan quedar en el nanocomposite final, el producto se somete a un tratamiento térmico en una estufa (O-001). En esta etapa se aplican temperaturas de 100°C durante 6 h para poder eliminar todos los compuestos volátiles.

7. Empaquetamiento: el material obtenido se envasa empleando un dosificador (E-001) y se realizan los controles de calidad que se establecen en los apartados siguientes. Se espera que el rendimiento del proceso sea superior al 90%.

Tras describir el proceso, pueden establecerse las etapas que componen un lote:

- Operaciones de encendido de la planta.
- Carga de los materiales que componen el disolvente.
- Pre-mezclado de estos materiales para confeccionar el disolvente.
- Alimentación al tanque del disolvente.
- Adición del MO_x .
- Dispersión del MO_x en el disolvente.
- Ultrasonidos para favorecer la disolución.
- Adición del material carbonoso una vez disuelto el MO_x .
- Mezclado del material carbonoso que incluye ultrasonidos.
- Adición de la base.
- Filtrado.
- Obtención de la torta.
- Envasado del nanocomposite.
- Limpieza de la planta.
- Post-operación.
- Tiempo muerto.

3.3.3. Ingeniería de Detalle

Una vez que se completó la ingeniería básica, fue necesario realizar un trabajo de ingeniería de detalle antes de comenzar la construcción de la planta. Los siguientes puntos se abordaron durante esta etapa:

- Revisión detallada de la ingeniería básica.
- Definición y selección del tamaño de los equipos principales.
- Especificaciones técnicas de todos los equipos y materiales a emplear en el proceso.
- Fluidodinámica: Selección de los equipos de agitación, longitud, tipo de tuberías y bombas a utilizar.
- Listado de equipos, instrumentación, accesorios y materiales.
- Planos detallados del proceso. Esquemas de control, esquemas eléctricos.

Diseño de las distintas unidades principales y equipos de la planta piloto

En este apartado se procede al diseño y dimensionado de los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso de producción de 100 kg/año de nanocomposites constituidos por MO_x y grafeno. Esta sección del proceso consta de los siguientes elementos: tanque de 100 L, tanque de 5 L, reactor de ultrasonidos, tanque pre-mezclador, sistema de filtración y bombas del proceso.

Diseño del mezclador de 100 L

El elemento tanque mezclador se emplea para homogeneizar mezclas sólido-líquido y líquido-líquido mediante agitación mecánica. Tiene una capacidad de 100 L y trabaja en un rango de temperaturas entre 0 y 80°C.

A) Determinación del volumen útil del mezclador

Para calcular el volumen del reactor se propusieron diferentes escenarios de operación:

1. Disolvente: entre los distintos disolventes empleados a nivel de laboratorio, se seleccionó para operar en la planta piloto una mezcla acuosa de ácido malónico y agua en proporción molar 1:60. Como se verá más adelante en el Capítulo 6,

este medio permite obtener resultados similares a cuando se emplea una disolución de ácido malónico y agua en proporción molar 1:6, pero presenta la ventaja de economizar recursos y operar con menores volúmenes.

2. Solubilidades: en las etapas previas se ha trabajado con una solubilidad del óxido metálico en el medio de síntesis de 1.5 g/L. Para la determinación de la capacidad del equipo se plantean diferentes solubilidades: 1 g/L y 2 g/L.
3. Composición del producto: la mayoría de los estudios han sido realizados para un composite con una proporción de grafeno/ MO_x 1:1. Sin embargo, esta relación puede variarse para obtener diferentes propiedades fisicoquímicas, así como mejoras en el comportamiento electroquímico.
4. Capacidad de producción: aunque el objetivo final es conseguir una producción anual de 100 kg/año (50 g/h), se han contemplado diferentes escenarios que pueden ajustarse a la realidad.
5. Concentración de la disolución alcalina: este parámetro tiene una gran relevancia a la hora de obtener un producto con unas determinadas características. Se debe tener en cuenta que a medida que varía la concentración de este disolvente, va a variar el volumen final con el que se va a operar.

Con todas estas variables, se ha calculado el volumen total que sería necesario en cada uno de los escenarios planteados. Los resultados se recogen en las siguientes Figuras (Figura 3.6-Figura 3.8).

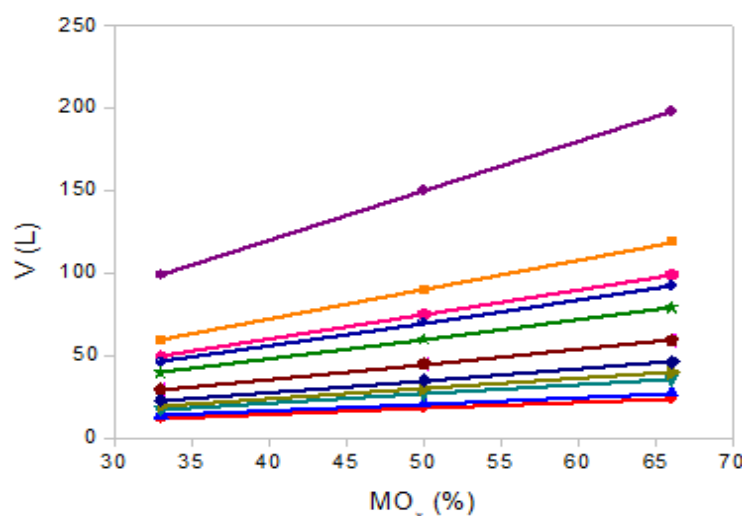


Figura 3.6. Volúmenes de reacción necesarios para llevar a cabo la síntesis con una concentración del MO_x en el disolvente de 1 g/L.

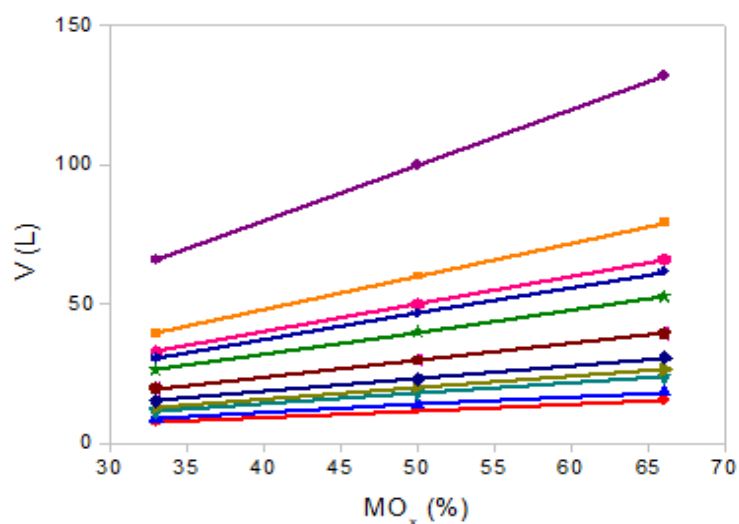


Figura 3.7. Volúmenes de reacción necesarios para llevar a cabo la síntesis con una concentración del MO_x en el disolvente de 1.5 g/L.

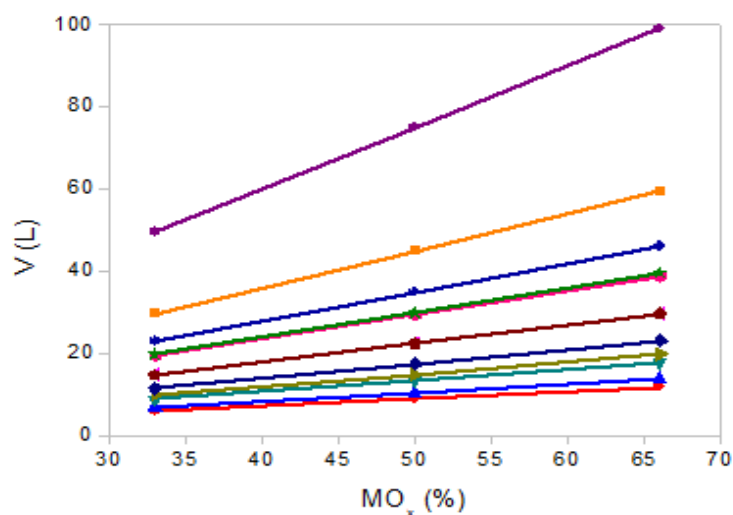


Figura 3.8. Volúmenes de reacción necesarios para llevar a cabo la síntesis con una concentración del MO_x en el disolvente de 2 g/L.

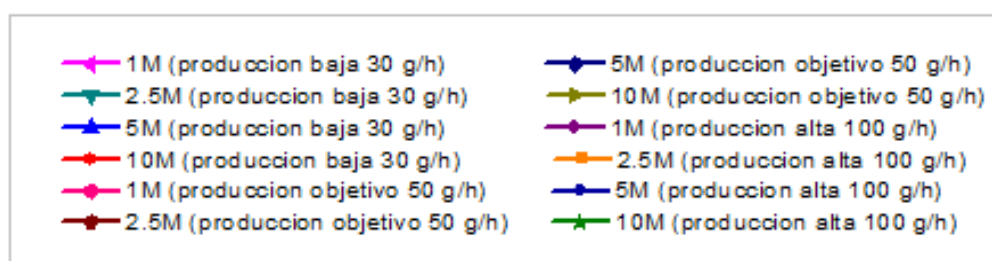


Figura 3.9. Leyenda de las gráficas de la Figura 3.6, Figura 3.7 y Figura 3.8.

De todos los escenarios planteados, el objetivo es trabajar con la mayor solubilidad del MO_x que permita el disolvente. Además, aunque a nivel de laboratorio (resultados en el Capítulo 5) los mejores resultados de capacidad se obtuvieron para una

concentración de hidróxido sódico 1 M, se van a emplear mayores concentraciones de la disolución básica para evitar trabajar con volúmenes tan grandes. Teniendo en cuenta los resultados reflejados en la Figura 3.6, Figura 3.7 y en la Figura 3.8, y el espacio disponible en las instalaciones de la empresa, el volumen del equipo seleccionado fue de 100 L. Este volumen se sobredimensionó en un 10% como factor de seguridad, siendo de 110 L. El tanque fue diseñado para operar entre un 20 y un 90% de su capacidad.

B) Dimensionamiento del tanque de 100 L.

Una vez determinado el volumen del tanque, se procedió a calcular sus dimensiones, fijando la descarga por el fondo del tanque y un diámetro (D) de 0.4 m. El tanque consta de un cuerpo cilíndrico, y un fondo toriesférico. Se descartó el empleo de fondos cónicos que podrían dar lugar a zonas con volúmenes muertos reduciendo la dispersión homogénea del sólido. El volumen de este recipiente se reparte entre el fondo y el cuerpo del equipo, y se calculó empleando las ecuaciones (3.1) y (3.2).

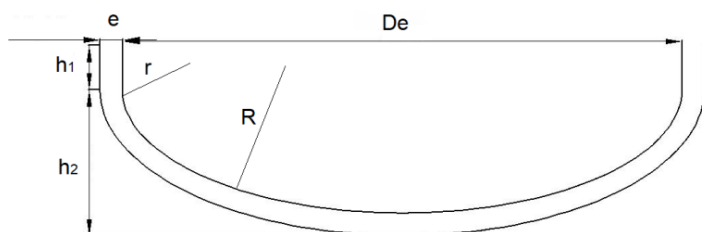
$$V_{\text{fondo}} = 0.1 \cdot D^3 \quad (3.1)$$

$$V_{\text{cilindro}} = V_{\text{total}} - V_{\text{fondo}} \quad (3.2)$$

Las alturas del cuerpo cilíndrico y del fondo se calcularon siguiendo las ecuaciones de la norma DIN-28011¹³² para fondos toriesféricos:

$$H_{\text{cilindro}} = \frac{4 \cdot V_{\text{cilindro}}}{\pi \cdot D^2} \quad (3.3)$$

Altura del fondo:



$$R = D_e \quad (3.4)$$

$$r = \frac{R}{10} \quad (3.5)$$

$$H = \frac{6 \cdot V}{\pi \cdot D^2} \quad (3.6)$$

Con las ecuaciones planteadas, (3.1)-(3.6) se calcularon las dimensiones del equipo. Los resultados quedan reflejados en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Resumen de las dimensiones del tanque de 100 L.

D (m)	V _{fondo} (m ³)	V _{cilindro} (m ³)	H _{cilindro} (m)	R (m)	r (m)	H (m)
$4.0 \cdot 10^{-1}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$8.0 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-1}$

En la Figura 3.10 se recoge un esquema del recipiente 100L.

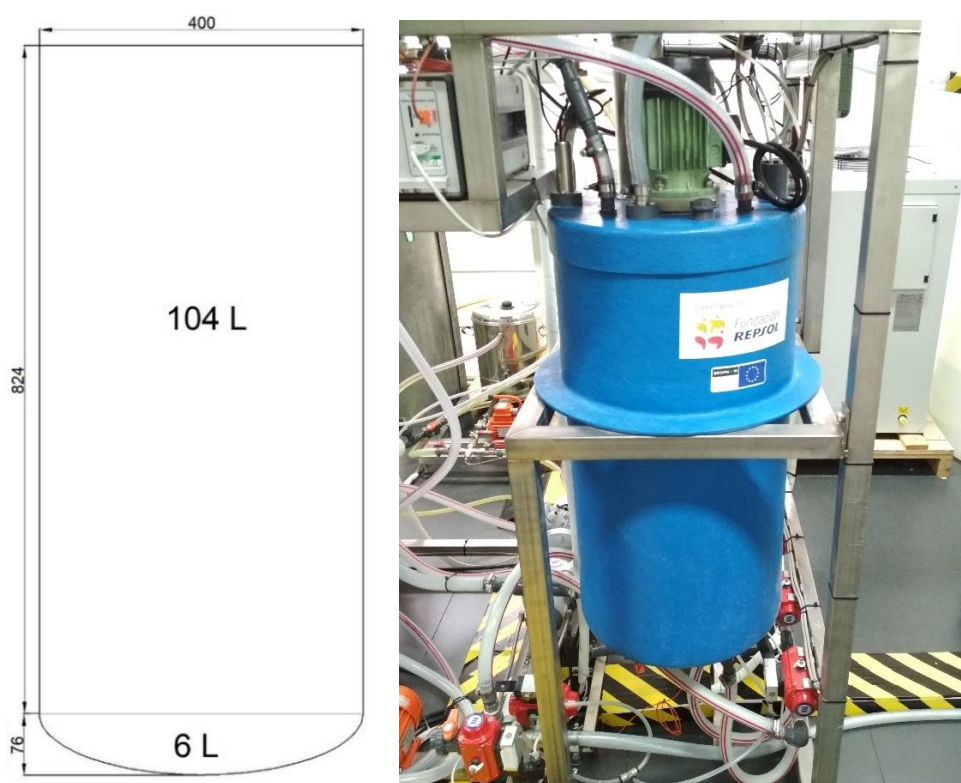


Figura 3.10. Esquema del tanque de 100 L (izq.) y foto del tanque (dcha.).

C) Espesores del equipo

El tanque fue construido en poliéster reforzado con fibra de vidrio (PVRF) y revestido con resina bifenólica que le confiere resistencia frente a pH extremos (1-14) valores que se alcanzan durante las distintas etapas de la síntesis.^{133,134}

El espesor necesario para que el recipiente soporte las condiciones de operación, se determinó mediante las ecuaciones de la norma API Standard 650 para el diseño de tanques que trabajan a presión atmosférica¹³⁵ Esta norma suele aplicarse cuando el material de construcción es acero. En este caso, debido a falta de datos para recipientes PVRF, se tomó esta norma para realizar los cálculos.

El espesor de la pared del cuerpo necesario para resistir la carga hidrostática del interior será mayor que el calculado por condiciones de diseño, pero en ningún caso será menor que los valores reflejados en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Espesor mínimo en función del diámetro nominal.¹³⁶

Diámetro nominal (m)	Espesor mínimo (mm)
< 15.24	4.76
15.24-36.576	6.35
36.576-60.96	7.93
> 60.96	9.52

El espesor de la pared por condición de diseño se calcula en función del nivel de líquido y de su densidad relativa. Este método sólo es aplicable a tanques con un diámetro igual o inferior a 60.96 m. Aplicando el mismo método se calcula el espesor requerido de la pared por condiciones de diseño y de prueba hidrostática (esfuerzo que soportaría el tanque si estuviera lleno de agua). Si el espesor calculado por prueba hidrostática es mayor que el calculado por condiciones de diseño, se usará el obtenido por condiciones de prueba hidrostática. Las ecuaciones empleadas fueron las siguientes:

$$t_d = \frac{0.0005 \cdot D_n \cdot (H_{\text{fluido}} - 30.48) \cdot G}{S_d} \quad (3.7)$$

$$t_t = \frac{0.0005 \cdot D_n \cdot (H_{\text{fluido}} - 30.48) \cdot G}{S_t} \quad (3.8)$$

Donde t_d es el espesor en condiciones de diseño (cm), t_t es el espesor por prueba hidrostática (cm), D_n es el diámetro nominal del tanque (cm), H_{fluido} es la altura del nivel del líquido (un 10% menos de la altura del tanque, cm), G es el peso específico del producto contenido (densidad relativa kg/cm^3) y S_d y S_t son los esfuerzos permisibles por condiciones de diseño y por condiciones de prueba hidrostática respectivamente (kg/cm^2).

El valor del esfuerzo máximo admisible (bar) de tanques poliméricos reforzados con fibras de vidrio es aquel que multiplicado por el volumen (L) contenido en él da un valor inferior a 75,000,¹³³ en este caso y para un volumen de 100 L, $S = 750$ bar.

Los fondos de tanques de almacenamiento cilíndricos verticales son generalmente fabricados con un espesor menor al usado en el cuerpo. Esto es posible para el fondo, porque se encuentra soportado por una base.

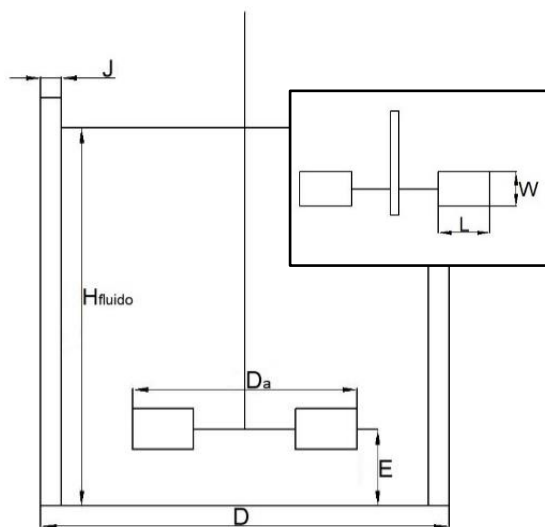
Tras realizar los cálculos, los valores de espesor obtenidos fueron menores que los presentados en la Tabla 3.11, por lo que como espesor mínimo para este tanque ($D < 15.24$ m) se seleccionó un valor de 4.76 mm.

D) Elementos internos: Agitador

A la hora de elegir el tipo de agitación más adecuada para la síntesis se tuvo en cuenta la viscosidad de los fluidos internos del mezclador. El agitador seleccionado fue tipo hélice de 3 palas, empleado para líquidos poco viscosos (hasta 4,000 cP). Este tipo de agitadores crean flujos axiales, cortando vigorosamente el líquido y operando a altas velocidades (hasta 1,800 rpm).

Excepto para fluidos con números de Reynolds muy altos, se necesitan deflectores para evitar la agitación vorticial. Con el fin de reducir los vórtices que se generan a consecuencia del flujo rotacional generado, se instalaron en el equipo 4 deflectores (número de deflectores más recurrente) perpendiculares a la pared del tanque.

El dimensionado del equipo de agitación se realizó empleando las ecuaciones presentadas a continuación:¹³⁷



$$\frac{D_a}{D} = \frac{1}{3} \quad (3.9)$$

$$\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4} \quad (3.10)$$

$$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5} \quad (3.11)$$

$$\frac{J}{D} = \frac{1}{10} \quad (3.12)$$

$$\frac{H_{\text{fluido}}}{D} = \frac{E}{D_a} = 1 \quad (3.13)$$

$$H_{\text{deflector}} = 0.9 \cdot H_{\text{tanque}} \quad (3.14)$$

Cuando se utiliza un único impulsor, un nivel de líquido igual al diámetro es considerado como óptimo y suele ubicarse en el centro del sistema. En algunas ocasiones y en función de las consideraciones económicas y de fabricación se seleccionan otra relación profundidad/diámetro.

Las dimensiones del equipo de agitación se obtuvieron con las ecuaciones (3.9)-(3.14) y se recogen en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Dimensiones del agitador y de los deflectores (tamaño y ubicación).

D_a (m)	nº palas	L (m)	W (m)	J (m)	H_{fluido} (m)	E (m)	$H_{\text{deflector}}$ (m)
$1.3 \cdot 10^{-1}$	3	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$6.8 \cdot 10^{-1}$

Donde D_a es el diámetro del agitador, L y W son la longitud y la anchura de cada pala respectivamente, H_{fluido} es la altura del líquido en el tanque, E es la altura del agitador con respecto del fondo del tanque y J y $H_{\text{deflector}}$ son la anchura y la altura del deflector.

La potencia comunicada al líquido se calcula de forma diferente dependiendo de si el flujo es laminar o turbulento, para ello es necesario calcular el número de Reynolds que se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{N \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu} \quad (3.15)$$

Donde N es el número de revoluciones por segundo, ρ es la densidad del medio de síntesis (kg/m^3) y μ es la viscosidad del medio de síntesis ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Para el proceso se elige un sistema que pueda aportar elevadas velocidades de agitación, de 900 rpm. El Reynolds calculado tiene un valor de $3.1 \cdot 10^5$, flujo turbulento.

En tanques con placas deflectoras instaladas, para número de Reynolds superiores a 10^4 , el número de potencia es independiente del número de Reynolds y la viscosidad ya no influye en el cálculo. En este caso, el número de potencia es de 0.7 (Anexo A.1). Con este valor y la ecuación (3.16) se puede calcular la potencia que se precisa para suministrar al medio de síntesis la energía necesaria para obtener mezcla homogénea.

$$P = N_p \cdot Da^2 \cdot N^3 \cdot \rho \quad (3.16)$$

Donde P es la potencia del agitador (W) y N_p es el número de potencia.

La potencia que se aporta al medio con las condiciones que se seleccionaron es de 102.5 W. Asumiendo que el motor del rodete presenta una eficiencia del 80%, la potencia real del sistema debe ser de 128 W.

Con estos resultados, se seleccionó un agitador modelo RONA de hélice de tres palas, recubierta de polipropileno (resistencia a la corrosión) unido a un motor que permite trabajar a 940 rpm y de potencia de 1/6 CV.

E) Elementos internos: Serpentín

El proceso de solubilización del MO_x en el disolvente está altamente condicionado por la temperatura del proceso. Por este motivo, el recipiente tendrá que estar calentado a una temperatura suficiente, pero siendo inferior a la temperatura de ebullición del agua. En este caso la temperatura objetivo seleccionada fue de 50°C . Para mantener constante la temperatura se decidió instalar un serpentín interior que utiliza una mezcla EG- H_2O como líquido, fluido versátil que permite calentar y enfriar con bajos gradientes térmicos.

Para calcular el área de intercambio de calor fue necesario conocer el flujo de calor a aplicar y estimar los coeficientes individuales de transmisión de calor del medio de síntesis (h_i) y del fluido calefactor (h_e) que permitieran determinar el coeficiente global de transmisión de calor (U).

Las propiedades del medio de reacción y las características del fluido refrigerante se recogen en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Propiedades de los fluidos del proceso.

Fluido	ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	C_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	μ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	T_o (K)	T_s (K)	k ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	m ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)
Calefactor	$1.1\cdot 10^3$	$2.4\cdot 10^3$	$1.7\cdot 10^{-2}$	333	328	$2.5\cdot 10^{-1}$	
Disolvente	$9.9\cdot 10^2$	$4.1\cdot 10^3$	$8.9\cdot 10^{-4}$	298	323		$5.0\cdot 10^{-3}$

Para conocer las necesidades de calefacción se realizó un balance de energía en el medio de síntesis:

$$Q = m_m \cdot C_{p,m} \cdot (T_s - T_o)_m \quad (3.17)$$

Donde Q es el caudal de calor (W), m_m es el caudal másico (kg/s) que para cumplir con la producción objetivo de 100 kg/año de composite debe tener el valor que aparece en la Tabla 3.13, $C_{p,m}$ es la capacidad calorífica del medio ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T_s es la temperatura que se quiere mantener en el interior del mezclador (K) y T_o es la temperatura de entrada del medio de síntesis (K).

La energía requerida para mantener en el interior del mezclador a una temperatura constante de 50°C (323 K) equivale a 543.3 W (ecuación (3.17)).

Empleando la misma ecuación (3.17), se puede calcular el caudal másico necesario de fluido calefactor necesario para aportar ese flujo de calor: 0.045 kg/s .

A continuación, se calculó el diámetro del tubo del serpentín para asegurar que el fluido del interior del serpentín circulara a una velocidad adecuada.

$$Q_v = \sqrt{\frac{8 \cdot m_c \cdot \rho_c}{v_c \cdot \pi}} \quad (3.18)$$

Donde Q_v es el caudal volumétrico (m^3/s), m_c es el caudal másico (kg/s) calculado del fluido calefactor, ρ_c es la densidad del fluido calefactor ($kg \cdot m^{-3}$) y v_c es la velocidad del líquido calefactor (m/s). Esta velocidad se determinó a partir del caudal, y tiene un valor de 0.5 m/s (ecuación (3.18)).

Con todos los datos calculados se determinó el área total de transmisión de calor:

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{ml}} \quad (3.19)$$

Donde A es el área de intercambio de calor (m^2), U es el coeficiente global de transmisión de calor ($kg \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$) y ΔT_{ml} es la diferencia de temperatura media logarítmica de todo el sistema (K).

Para el cálculo se hicieron las siguientes asunciones: 1) el coeficiente global de transferencia de calor (U) es constante para el proceso y sobre toda la superficie; 2) el caudal del fluido de calentamiento es constante; 3) los calores específicos de los fluidos son constantes a una temperatura promedio; 4) la agitación produce que la temperatura del fluido en el tanque sea uniforme; 5) las pérdidas de calor, los cambios de energía cinética y potencial son despreciables y 6) no existe generación de calor.

U depende de los coeficientes de transmisión de calor individuales como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_e} + R_d + \frac{\Delta x}{k} \quad (3.20)$$

Donde h_i y h_e son los coeficientes individuales del interior del tanque y del fluido calefactor respectivamente ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$), Δx es el espesor del tubo (0.001 m), k es el coeficiente de conductividad térmica del tubo ($0.25 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) y R_d es un factor de ensuciamiento, que para líquidos orgánicos puede tomar un valor de 0.0002 ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$).¹³⁸

El coeficiente de transmisión individual del medio de síntesis se calculó empleando una correlación para flujo turbulento y agitado:

$$h_i = 0.36 \cdot \left(\frac{Da^2 \cdot N \cdot \rho_m}{\mu_m} \right)^{0.55} \cdot \left(\frac{C_{p,m} \cdot \mu_m}{k_m} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^{0.14} \cdot \frac{k_m}{D} \quad (3.21)$$

Donde μ_m es la viscosidad del medio de síntesis ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), k_m es el coeficiente de conductividad térmica del medio ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) y μ_b y μ_w son las viscosidades en el centro del tanque y en la pared respectivamente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que pueden asumirse iguales.

Por otro lado, el coeficiente de transmisión individual del lado del serpentín se calculó empleando una correlación que tiene en cuenta el número de Nusselt:

$$h_e = \frac{Nu \cdot k_c}{D_{\text{tubo}}} \quad (3.22)$$

Donde D_{tubo} es el diámetro del tubo del serpentín (m), Nu es el número adimensional de Nusselt y k_c es el coeficiente de conductividad térmica del fluido calefactor ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Para el flujo de fluidos en tuberías en régimen laminar, $Re < 2,100$ y flujos completamente desarrollados en un tubo circular con flujo de calor Q/A constante, puede asumirse que el valor del número de Nusselt es 4.4.¹³⁹

La media logarítmica de las temperaturas del serpentín tiene la siguiente expresión:

$$\Delta T_{\text{ml}} = \frac{(T_{c,s} - T_m) - (T_{c,o} - T_m)}{\ln \left(\frac{T_{c,s} - T_m}{T_{c,o} - T_m} \right)} \quad (3.23)$$

Donde $T_{c,o}$ y $T_{c,s}$ son las temperaturas de entrada y salida del líquido calefactor en el serpentín, respectivamente y T_m es la temperatura del medio de síntesis que se va a mantener constante en el proceso (323 K).

Los valores de estos coeficientes, así como el área necesaria para el intercambio de calor, tras haberse calculado con las ecuaciones (3.19)-(3.23), se recogen en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Coeficientes y área de transmisión de calor.

$h_i (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	$h_e (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	$U (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	$A (\text{m}^2)$
$1.0 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^2$	$8.5 \cdot 10$	$8.9 \cdot 10^{-1}$

A partir de estos valores pudo determinarse la longitud total del serpentín, así como el número de vueltas que debía tener para poder realizar una transferencia de calor adecuada al sistema. El cálculo se realizó empleando las ecuaciones (3.24) y (3.25).

$$L_{\text{serpentín}} = \frac{A}{\pi \cdot D^2} \quad (3.24)$$

$$n = \frac{L_{\text{serpentín}}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 + 1.5 \cdot D}} \quad (3.25)$$

Donde $L_{\text{serpentín}}$ es la longitud del tubo del serpentín (m) y n es el número de vueltas del serpentín en el interior del tanque.

La longitud calculada (ecuación (3.24)) resultó igual a 27.7 m y el número de vueltas (ecuación (3.25)) de 22. Con estos resultados, se instaló un serpentín en el interior del tanque con un número de vueltas igual a 23. El material seleccionado fue PTFE, resistente a condiciones de pH (Figura 3.11).



Figura 3.11. Tanque de 100 L con serpentín y agitador de hélice de 3 palas.

F) Elementos de alimentación: Tolvas

Los reactivos adicionados al sistema son materiales carbonosos y óxidos metálicos. Estos materiales se almacenan en tolvas provistas de tapa y se adicionan de forma automática al tanque de reacción de 100 L mediante tornillos sin fin instalados en la zona de descarga de cada una de las tolvas.

Para el diseño de las tolvas se realizaron una serie de consideraciones preliminares: 1) capacidad de almacenamiento; 2) densidad aparente del sólido; 3) material de construcción de la tolva; 4) ángulo de reposo del material a almacenar.

De todos los diseños disponibles se seleccionó una tolva tronco-piramidal, adecuada para polvos finos, con bajo índice de deslizamiento.

Los cálculos de las dimensiones de este equipo se realizaron con las propiedades del grafeno, puesto que es el material que menor densidad aparente presenta (200 kg/m^3). Como condición de diseño, en cada tolva pueden almacenarse hasta 0.150 kg de material, cantidad suficiente para producir varios lotes sin tener que recargar este equipo cada vez.

1. Material de construcción: El material seleccionado para las tolvas fue un acero inoxidable Aisi 316 resistente a la abrasión y a la humedad.
2. Volumen: Para el cálculo de volumen se empleó la siguiente ecuación:

$$V_{\text{tolva}} = \frac{T}{\rho_{\text{corregida}}} \quad (3.26)$$

$$\rho_{\text{corregida}} = (1 - f) \cdot \rho_a \quad (3.27)$$

Donde T es la capacidad (0.150 kg), V_{tolva} es el volumen ocupado por el sólido (m^3), $\rho_{\text{corregida}}$ es la densidad (kg/m^3), f es el factor de espacios vacíos (0.2 para finos)¹⁴⁰ y ρ_a es la densidad aparente del material (kg/m^3).

El volumen necesario para almacenar hasta 0.150 kg (ecuación (3.26)) de grafeno es de $0.94 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Las dimensiones típicas de estos sistemas se recogen en la Figura 3.12, y se calcularon de la siguiente manera:

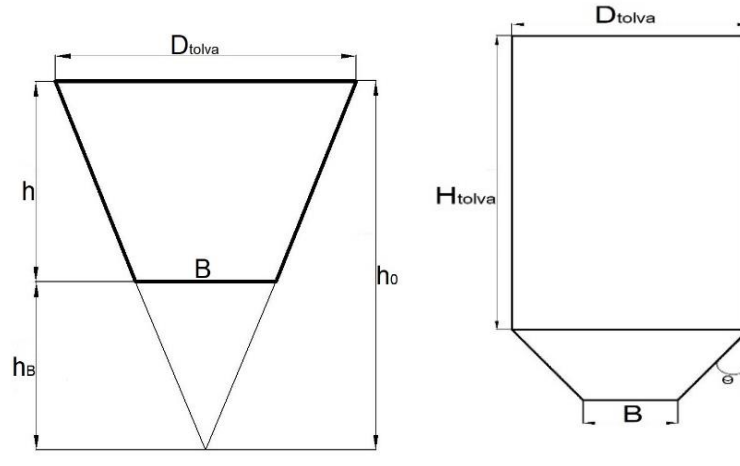


Figura 3.12. Dimensiones de tolvas tronco-piramidales.

En primer lugar, se determinó el ángulo de reposo (α) del material a almacenar, es decir, el ángulo sobre el que el mineral comienza a desplazarse. Para el caso del grafeno este valor es de 38° .

$$\beta = 15 + \alpha \quad (3.28)$$

$$\theta = 90 - \beta \quad (3.29)$$

$$h_o = \frac{\frac{D_{tolva}}{2}}{\tan \theta} \quad (3.30)$$

$$h_B = \frac{\frac{B}{2}}{\tan \theta} \quad (3.31)$$

$$B = \frac{L \cdot D_{tolva}}{2 \cdot (L + D_{tolva})} \quad (3.32)$$

$$V_{tolva} = L \cdot D_{tolva} \cdot H_{tolva} + \frac{1}{3} \cdot L \cdot D_{tolva} \cdot H_o - \frac{1}{3} \cdot L \cdot B \cdot H_B \quad (3.33)$$

Donde β es el ángulo de diseño, h_o es la altura de la pirámide (m), D_{tolva} es el largo de la base de la pirámide (m), h_B es la altura de la pirámide pequeña (m), B es el diámetro hidráulico (m), L es el ancho de la pirámide (m) y H_{tolva} la altura de la sección rectangular (m).

Resolviendo las ecuaciones (3.28)-(3.33) mediante un método iterativo se obtuvieron los resultados que se recogen en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Dimensiones de cada tolva.

D_{tolva} (m)	h_o (m)	L (m)	h_B (m)	B (m)	H_{tolva} (m)	β (°)
$1.4 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	53

Las tolvas se construyeron en la parte superior del tanque con un sistema de vibración neumática instalado en las paredes con el fin de disminuir la aglomeración de los sólidos y evitar posibles atascos. Las tolvas están cubiertas con tapas selladas para evitar el escape de producto al exterior. La cantidad adicionada se controla mediante una célula de carga ubicada en la descarga del tornillo sin fin. Una imagen de estos elementos se recoge en Figura 3.13.

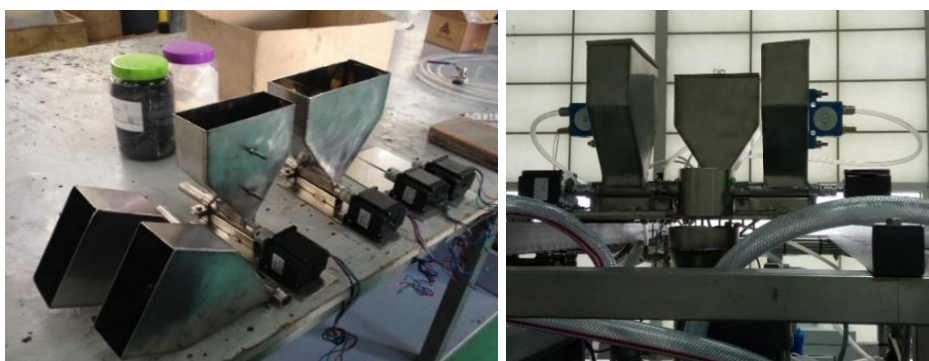


Figura 3.13. Tolvas de adición de sólidos.

Diseño del mezclador de 5 L

La planta piloto se diseñó para operar en un amplio rango de volúmenes, entre 1 y 100 L, dependiendo de la producción objetivo y/o de la ruta de síntesis escogida. Por lo tanto, además del tanque principal, se decidió incorporar a la instalación un tanque de 5 L, con el objetivo de realizar estudios a una menor escala.

A) Dimensionamiento del tanque

Al igual que con el mezclador grande, lo primero que se realizó fue fijar la descarga del tanque por el fondo y seleccionar su diámetro, 0.15 m. El volumen de este recipiente se reparte entre el fondo tori esférico y el cuerpo cilíndrico del equipo. Sus dimensiones se calcularon empleando las ecuaciones (3.1)-(3.6) y se resumen en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Resumen de las dimensiones del tanque de 5L.

D (m)	H _{cilindro} (m)	R (m)	r (m)	H (m)
$1.5 \cdot 10^{-1}$	$3.2 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$

B) Elementos internos: agitador

Conocidas las necesidades de agitación y la fluidodinámica del proceso, se buscó entre los equipos comerciales un agitador que fuera tipo turbina y permitiera alcanzar un número de revoluciones adecuado para obtener una mezcla homogénea. El agitador seleccionado fue una turbina con 4 palas inclinadas. Los agitadores de estas características pueden proporcionar un mínimo de 1,000 rpm.

Debido al bajo volumen del tanque en cuestión, y la baja viscosidad de la mezcla, se decidió trabajar sin deflectores y colocar el eje del agitador ligeramente desplazado del centro para evitar crear remolinos en el interior del tanque y al mismo tiempo impedir la entrada de aire al sistema.

El dimensionado (Tabla 3.17) del sistema de agitación se realizó empleando las ecuaciones (3.9)-(3.16), y teniendo en cuenta que el sistema opera como mínimo a 1,000 rpm. Con ellas también se realizó el cálculo de la potencia requerida para este equipo.

Tabla 3.17. Dimensiones del agitador.

D _a (m)	nº palas	L (m)	W (m)	H _{fluido} (m)	E (m)	Re	N _P	P (W)
$5.0 \cdot 10^{-2}$	4	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-1}$	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^4$	1.27	1.5

Asumiendo que el motor del rodete presentaba una eficiencia del 80%,¹⁴¹ la potencia real del sistema debía ser de 1.9 W.

Se seleccionó un agitador de turbina Heidolph de 4 palas inclinadas recubierto de PTFE para protegerlo de las condiciones de pH del proceso. El motor del agitador comercial seleccionado permite trabajar hasta 2,200 rpm, en función de la posición del mismo dando 18 W de potencia máxima.

C) Elementos internos: camisa

El reactor dispone de un encamisado para llevar a cabo el control de temperatura de la disolución/disolvente en el interior y así mantenerlo a temperatura constante.

A partir de las dimensiones del equipo pudo estimarse el área (0.19 m²) de intercambio de calor a partir de las fórmulas del área lateral de un cilindro. Se calculó el caudal del fluido calefactor que era necesario para mantener en el interior del tanque una temperatura constante e igual a 50°C.

En primer lugar, teniendo en cuenta el caudal másico del medio de síntesis a calentar, 0.005 kg/s, los datos de la Tabla 3.13 y las ecuaciones (3.17)-(3.21), se obtuvo el flujo de calor necesario para mantener el tanque isoterma, 543 W, y su coeficiente de transferencia de calor individual, 1,057 W·m⁻²·K⁻¹.

A continuación, para la obtención del coeficiente individual de transferencia de calor en el interior de la camisa (ecuación (3.34)), se empleó una correlación empírica para flujo laminar entre dos placas planas:¹³⁹

$$h_e = \frac{Nu \cdot k_c}{2 \cdot x} \quad (3.34)$$

$$Nu = 7.54 + \frac{0.03 \cdot \frac{2 \cdot x}{H_{cilindro}} \cdot Re \cdot Pr}{1 + 0.016 \cdot \left(\frac{2 \cdot x}{H_{cilindro}} \cdot Re \cdot Pr \right)^{2/3}} \quad (3.35)$$

Donde x es la distancia entre las placas que forman la camisa (5.0·10⁻³ m), Re es el número adimensional de Reynolds referido a un diámetro equivalente igual a dos veces la separación de las placas de la camisa, y Pr es el número adimensional de Prandtl.

$$Re = \frac{v \cdot 2x \cdot \rho_c}{\mu_c} \quad (3.36)$$

$$Pr = \frac{C_{p,c} \cdot \mu_c}{k_c} \quad (3.37)$$

Donde v es la velocidad del fluido calefactor por el interior de la camisa (m/s), x es la distancia entre las placas de la camisa (m), μ_c es la viscosidad del fluido calefactor (kg·m⁻¹·s⁻¹), $C_{p,c}$ es la capacidad calorífica del fluido calefactor (J·kg⁻¹·K⁻¹).

Todas las variables descritas de las ecuaciones (3.34)-(3.37), son conocidas salvo la velocidad del fluido, que está relacionada con el caudal másico:

$$v = \frac{m_c / \rho_c}{\pi \cdot x^2} \quad (3.38)$$

Empleando las ecuaciones del incremento de temperatura media logarítmica, ΔT_{ml} , (3.23), del cálculo del área (3.19), del coeficiente global de transmisión de calor (3.20) usando en este caso $k_{vidrio} = 0.8 \text{ (J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{142}$ y del balance global de energía aplicada al fluido calefactor (3.17) se calculó tanto el caudal másico de calefacción necesario como la temperatura de salida de este fluido tras el intercambio (Tabla 3.18).

Tabla 3.18. Parámetros de la camisa.

$h_i \text{ (W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	Nu	$h_e \text{ (W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	$U \text{ (W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$	$T_s \text{ (K)}$	$v \text{ (m/s)}$	Re	$m_c \text{ (kg/s)}$
$1.1 \cdot 10^3$	$3.8 \cdot 10$	$9.6 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^2$	332	2.1	$1.4 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^{-1}$

El flujo del fluido de calefactor obtenido para realizar el intercambio de calor en la camisa se suministra desde el equipo calefactor con una bomba Yunk (modelo A-2), que puede trabajar hasta 700 L/h. Si las condiciones de trabajo requiriesen aumentar el caudal de calor aportado, habría que seleccionar alguna de las siguientes soluciones: reducir el caudal másico del fluido de síntesis, aumentar el caudal másico del fluido de calefactor mediante el uso de bombas más potentes, aumentar el área de transmisión de calor, cambiando la geometría de intercambio.

A partir de los cálculos, se escogió un tanque comercial de vidrio (Figura 3.14). Los reactores de este tamaño comerciales presentan precios mucho más económicos que los equipos a medida. El vidrio fue seleccionado por su alta resistencia a la corrosión química, los choques térmicos y las altas temperaturas. Dicho reactor dispone de un encamisado para llevar a cabo la calefacción del tanque, tapa, agitación con regulación de velocidad, sonda de pH y sonda de temperatura.



Figura 3.14. Tanque de 5 L.

Diseño del tanque pre-mezclador de 35 L

Se diseñó un tanque externo para emplearse como pre-mezclador. Este tanque cumple la función de preparación de los disolventes y de las disoluciones básicas. Su volumen, 42 L, se seleccionó para preparar el disolvente necesario para un lote. Tal y como se determinó anteriormente en la sección de ingeniería conceptual y se muestra en la Figura 3.4, un lote permite la obtención de 100 g de nanocomposite. Asumiendo que la solubilidad del óxido metálico es de 1.5 g/L, y una relación másica 1:1 entre el MO_x y el grafeno, para la producción fijada se requieren 35 L de disolvente. Tomando un factor de seguridad del 20%, el volumen que se determinó para este tanque fue de 42 L.

A) Dimensionamiento del tanque

Como en los casos anteriores se fijó la descarga del disolvente por el fondo del tanque, fondo toriesférico, y se fijó el diámetro del equipo: 0.3 m. Con estos datos, y las ecuaciones (3.1)-(3.6), se calcularon sus dimensiones que se recogen en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19. Resumen de las dimensiones del tanque pre-mezclador.

D (m)	H _{cilindro} (m)	R (m)	r (m)	H (m)
$3.0 \cdot 10^{-1}$	$5.6 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$5.7 \cdot 10^{-2}$

B) Espesores del equipo

Al igual que el tanque de 100 L, y pensando que este equipo permite la preparación de disoluciones de hidróxido sódico, el tanque pre-mezclador fue construido en PVRF y revestido con resina bifenólica para conferirle de alta resistencia frente a pH extremos (1-14).¹³³ El espesor necesario se calculó con las ecuaciones (3.7) y (3.8), asumiendo las mismas condiciones y calculando para 35 L el esfuerzo máximo admisible: $S = 2,143$ bar.

Los espesores necesarios para este tanque fueron de 4.7 mm. En la Figura 3.15 se recoge un esquema del recipiente.

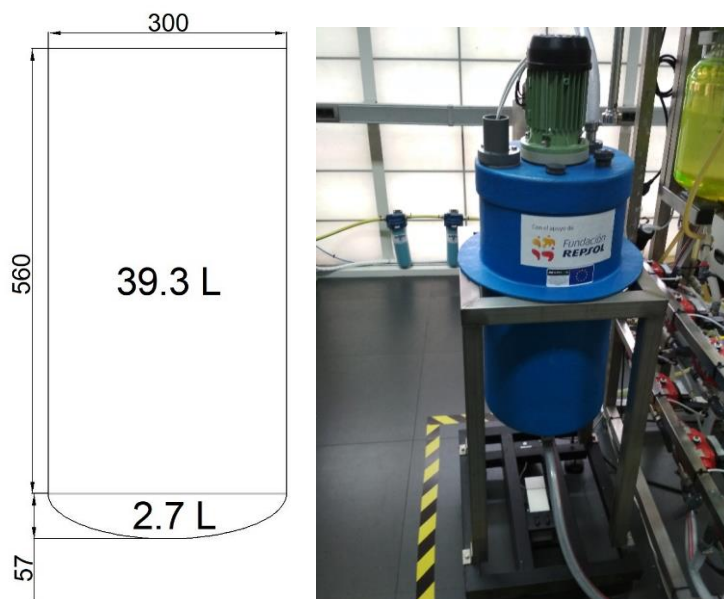


Figura 3.15. Esquema del tanque pre-mezclador (izq.) e imagen del tanque real (dcha.).

C) Elementos internos: agitador

El agitador seleccionado en este caso fue tipo hélice de 3 palas, empleado para líquidos poco viscosos. El dimensionado (Tabla 3.20) del equipo de agitación se realizó empleando las ecuaciones (3.9)-(3.14).

Tabla 3.20. Dimensiones del agitador.

D_a (m)	nº palas	L (m)	W (m)	H_{fluido} (m)	E (m)
$1.0 \cdot 10^{-1}$	3	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$

Para el proceso se elige un sistema que pueda aportar elevadas velocidades de agitación, de 900 rpm, sin deflectores. Se calculó el Reynolds (3.15) para estas condiciones de operación con el fin de determinar la potencia necesaria del motor del agitador: $1.7 \cdot 10^5$, flujo turbulento. Cuando este número es superior a 300, el consumo de potencia en un recipiente sin deflectores es menor que en uno con deflectores, y es necesario realizar una corrección al número de potencia obtenido gráficamente (para las condiciones seleccionadas 0.7):

$$N_{P,\text{corregido}} = N_P \cdot Fr^{\frac{1-\lg Re}{40}} \quad (3.39)$$

$$Fr = \frac{N^2 \cdot Da}{g} \quad (3.40)$$

Donde Fr es el número adimensional de Froude y g es la aceleración de la gravedad (m/s^2).

Así, el N_P corregido (3.39) tiene un valor de 0.3. Con la ecuación (3.16), la potencia necesaria en este caso es de 11.6 W. Asumiendo que el motor del rodete presenta una eficiencia del 80%, la potencia real del sistema debe ser de 12.8 W.

Comercialmente, los equipos que pueden proporcionar las velocidades de agitación requeridas presentan potencias de motor superiores. El agitador comercial seleccionado para el proceso y en concreto para el tanque pre-mezclador fue un agitador de hélice modelo RONA de tres palas recubierto de polipropileno (resistencia a pH) unido a un motor que permite trabajar a 940 rpm y de potencia de 1/6 CV.

Los reactivos líquidos preparados en este tanque se adicionan a los tanques del proceso mediante bombas modelo YUNK dosificadoras auto aspirantes (Figura 3.16) anidadas a un caudalímetro de caudal regulable entre 0.25-5 L/min.



Figura 3.16. Bombas autoaspirantes.

Reactor Ultrasonidos

Entre las diversas configuraciones de los reactores de sonicación disponibles, se seleccionó un reactor ultrasonidos tipo sonda, colocada verticalmente. Este tipo de sonicadores presentan la ventaja de que transmiten una gran cantidad de energía directamente a la mezcla.

El modelo seleccionado fue Hielscher UIP2000hdT-230 equipado con un sonotrodo BS4d22 de titanio, con una potencia de 2,000W. Esta potencia puede verse aumentada y disminuida mediante el acople de diferentes elementos en el reactor. Las dimensiones más significativas del equipo son 22 mm de diámetro de la punta y una longitud aproximada de 125 mm. Según las especificaciones, este equipo puede procesar entre 2-10 m³/día. Para una mayor capacidad de producción, pueden colocarse varios dispositivos en serie.

En estos equipos, la intensidad de la onda de cavitación disminuye exponencialmente según se aleja la mezcla de la fuente emisora (Figura 3.17). Para intentar paliar esta desventaja, se adquirió una celda de sonicación de una capacidad de 150 mL de acero inoxidable, lo suficientemente pequeña para evitar que existan volúmenes muertos en su interior. Dispone de una camisa de refrigeración para poder mitigar el calor generado durante la operación de ultrasonidos. Esta camisa está conectada a un refrigerador con una potencia de 3.6 kW, suficiente para contrarrestar los 2 kW de energía que produce el sonicador y mantener una temperatura constante en el sistema.

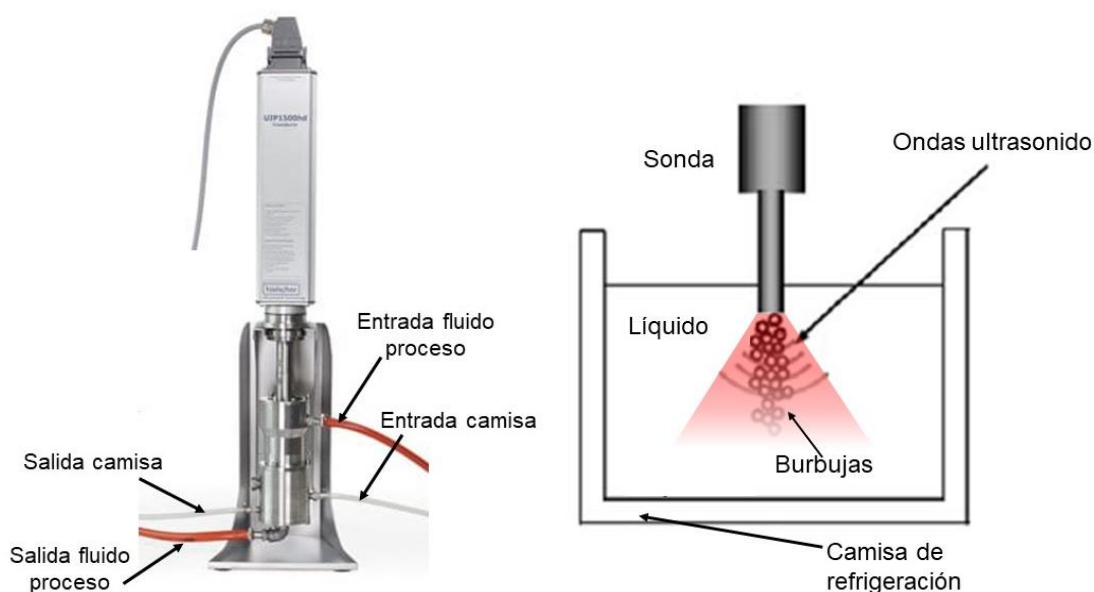


Figura 3.17. Esquema del equipo de sonicación.

Para trabajar con diferentes potencias en el reactor de sonicación y así proporcionar mayor energía al medio de reacción se dispone de una válvula reguladora de presión manual que permite fijar una presión de hasta 4 bar a la salida del reactor (Figura 3.18).



Figura 3.18. Regulador de presión (izq.) y bomba de tornillo (dcha.).

La alimentación en esta etapa se realiza con una bomba de tornillo (Figura 3.18) que puede proporcionar un caudal máximo de 300 L/h. Con este caudal se determinó el tiempo de residencia del fluido dentro del reactor y el tiempo necesario para que todo el volumen de un lote pase a su través una vez:

$$t_r = \frac{V_{US}}{Q_{vb}} \quad (3.41)$$

Donde t_r es el tiempo de residencia (s), V_{US} es el volumen de la celda de flujo (150 mL) y Q_{vb} es el caudal de la bomba (83.3 mL/s). El tiempo de residencia es de 1.8 s. Para que todo el producto pase al menos una teniendo en cuenta un volumen de 35 L de disolvente, se precisarían 420 s. Sin embargo, hay una distribución gaussiana por lo que se estima que hay partículas que en este tiempo estimado no hayan pasado y otras que hayan pasado más de una vez, por lo que el tiempo de operación será mayor para asegurarse de que la mayoría si recibe la energía de ultrasonidos. El equipo de ultrasonidos se muestra en la Figura 3.19.



Figura 3.19. Sonicador Hielscher UIP2000hdT-230.

Diseño del sistema de filtración

Una vez finalizado todo el ciclo de operación con el reactor, el contenido del tanque pequeño y/o grade se lleva a un filtro prensa para obtener el producto. Entre todos los filtros disponibles a escala planta piloto, el filtro prensa fue elegido por las ventajas que presenta frente al resto: alta superficie de filtración, bajo coste inicial y operación en discontinuo.

Para poder calcular el número de placas necesarias para llevar a cabo una filtración efectiva del material sintetizado en la planta piloto, se realizaron experimentos previos con el sistema de filtrado a nivel de laboratorio. En ellos, se estimó la resistencia específica de la torta (α) y la resistencia del medio filtrante (β).

A pequeña escala, la filtración se realiza a vacío, manteniendo una presión constante. El equipo empleado fue un filtro Büchner con una membrana de nylon polimérico de un tamaño de poro de 0.42 μm y diámetro de 0.047 m. Para el cálculo de los parámetros característicos de filtración se desarrollaron las ecuaciones que se presentan y explican a continuación.

En primer lugar, la pérdida de carga que se produce en el sistema de filtración (ΔP) se debe por un lado a la resistencia que ofrece la torta que se forma durante el proceso (ΔP_1) y por otro, a la resistencia del medio filtrante (membrana y soporte del embudo Büchner) (ΔP_2):

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 \quad (3.42)$$

$$\Delta p_1 = \left(\frac{\dot{V}}{A} \right) \cdot \left(\frac{m}{A} \right) \cdot \mu \cdot \alpha_m \quad (3.43)$$

$$\Delta p_2 = \left(\frac{\dot{V}}{A} \right) \cdot \mu \cdot \beta \quad (3.44)$$

Donde $\left(\frac{\dot{V}}{A} \right)$ es el caudal por unidad de área, también denominado caudal específico o velocidad de filtración (m/s); $\left(\frac{m}{A} \right)$ es la masa de sólido por unidad de área del medio filtrante (kg/m^2), este parámetro es una modificación de la ecuación de Darcy, que originalmente depende del espesor de la torta formada; μ es la viscosidad del líquido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); α_m es una constante que describe la resistencia específica de la torta (m/kg).
Nota: esta resistencia específica es distinta y tiene unidades diferentes de la resistencia

específica α_H (m^{-2}), la cual se emplea en la ecuación original de Darcy, cuando en lugar del parámetro $\left(\frac{m}{A}\right)$ se emplea el espesor (m) de la torta formada.

Si se escribe la ecuación (3.42) de forma diferencial y se introduce un factor de concentración, K_m , se obtiene la ecuación (3.46):

$$K_m = \frac{m}{V} \quad (3.45)$$

$$\Delta p = \frac{\alpha_m \cdot \mu \cdot K_m}{A^2} \cdot V \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{\beta \cdot \mu}{A} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (3.46)$$

Donde K_m es el factor de concentración (kg/m^3), m es la masa de partículas sólidas en suspensión (kg) y V es el volumen filtrado (m^3).

Integrando la ecuación (3.46):

$$dt = \frac{\alpha_m \cdot \mu \cdot K_m}{A^2 \cdot \Delta p} \cdot V \cdot dV + \frac{\beta \cdot \mu}{A \cdot \Delta p} \cdot dV \quad (3.47)$$

$$t = \frac{\alpha_m \cdot \mu \cdot K_m}{2 \cdot A^2 \cdot \Delta p} \cdot V^2 + \frac{\beta \cdot \mu}{A \cdot \Delta p} \cdot V \quad (3.48)$$

La ecuación (3.48) se puede escribir como:

$$\frac{t}{V} = \frac{\alpha_m \cdot \mu \cdot K_m}{2 \cdot A^2 \cdot \Delta p} \cdot V + \frac{\beta \cdot \mu}{A \cdot \Delta p} \quad (3.49)$$

Si la presión se mantiene constante durante la filtración, esta ecuación proporciona una recta tal que:

$$\frac{t}{V} = \frac{b}{2} \cdot V + a \quad (3.50)$$

Donde $b/2$ es la pendiente de la recta obtenida que representa la resistencia que ofrece la torta al paso del líquido de la suspensión durante toda la operación de filtración; y a es la ordenada en el origen, que da idea de la resistencia a la filtración en los primeros instantes del proceso, antes de formarse la torta, es decir, la resistencia del medio filtrante.

En el laboratorio se preparó una dispersión de grafeno y un óxido metálico (Mn_3O_4) que se filtró a vacío a presión constante. A distintos tiempos de proceso se anotaron los volúmenes de filtrado. Cuando el experimento finalizó, la torta obtenida una vez seca se pesó para conocer la cantidad de sólidos que se retuvo. Las variables conocidas en el experimento se recogen en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21. Variables empleadas en el proceso de filtración.

Δp (N/m ²)	D (m)	A (m ²)	μ (kg/m·s)	m (kg)	V (m ³)	K_m (kg/m ³)
$5.0 \cdot 10^4$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$	4.1

Donde Δp es el gradiente de presión al cual se somete el filtro; D es el diámetro efectivo del filtro (diámetro menor del embudo Büchner) que coincide con el diámetro de torta; A es el área del medio de filtración (m²); μ es la viscosidad de la suspensión, m es la masa de la torta seca; y V es el volumen filtrado total.

Los distintos volúmenes filtrados en función del tiempo se representan siguiendo la ecuación (3.50) en la Figura 3.20.

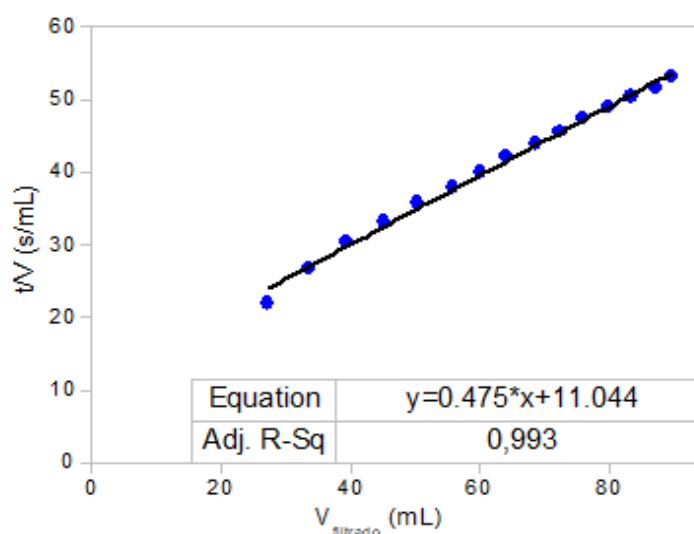


Figura 3.20. Representación lineal de los resultados obtenidos de filtración.

Los resultados se pueden ajustar a una recta con pendiente: $b/2 = 0.475$ (s/m⁶); y ordenada en el origen: $a = 11.044$ (s/m³). A partir de estos valores pueden estimarse las resistencias aportadas por la torta y el medio filtrante (Tabla 3.22).

Tabla 3.22. Resistencias del equipo de filtración.

α_m (m/kg)	β (m ⁻¹)
$1.9 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{12}$

Según la bibliografía, el producto de la resistencia específica de la torta (α_m) y la viscosidad (μ) está típicamente comprendido entre: 10^8 (filtrando rápido) y 10^{13} (apenas filtrable) (s^{-1}). A partir de los valores experimentales se obtiene un valor de $1.7 \cdot 10^8 s^{-1}$.¹⁴³

Con estos resultados y mediante la ecuación integrada modificada de Darcy puede calcularse el área necesaria para realizar la filtración a escala piloto. La resistencia del medio filtrante (β) puede variar con respecto a la calculada, pero puede estimarse similar debido a que la membrana empleada presenta las mismas características que la que se utilizó a nivel de laboratorio (nylon de 0.45 μm de poro).

El tiempo requerido para filtrar todo el contenido de un lote se estableció en 30 min. Seleccionando el diámetro de cada membrana de filtración, 0.31 m y la cantidad a filtrar en cada lote si se emplea hidróxido sódico 2.5 M en la síntesis, 0.10 kg en 0.07 m³, se obtiene un área de 0.60 m². Cada disco filtrante presenta una superficie de 0.08 m² por lo que, el número de placas y marcos necesarios para llevar a cabo la obtención del nanocomposite en el tiempo establecido es de 8.

El filtro seleccionado fue un filtro prensa 310 cristalinox de 10 placas en el que se separa por un lado el nanocomposite y por otro lado una mezcla de fluidos pasando a un tanque de residuos. La torta se lleva de forma manual a la mufla y una vez seca se procede a su envasado.



Figura 3.21. Sistema de filtración: filtro prensa.

Equipos de regulación de temperatura y sistema de envasado

- Regulación de temperatura: los tanques de operación, de 5 y 100 L, se conectaron a un sistema de calefacción y refrigeración formados por una caldera de 100 W y un refrigerador de 4 kW (Figura 3.22). Estos equipos permiten circular la corriente del fluido térmico por el encamisado del recipiente de menor tamaño y por el serpentín del tanque grande. En el caso del equipo de ultrasonidos, la temperatura está regulada por una unidad enfriadora de 3.6 kW independiente. La temperatura es controlada por un software que emplea un sistema de control de bucle entre la temperatura de trabajo y la temperatura del refrigerante.
- Sistema de envasado (Figura 3.22): se diseñó y construyó un equipo de envasado de los productos obtenidos en la planta piloto. El equipo está formado por una tolva conectada a un tornillo sin fin controlado por una celda de carga. Este equipo se dispuso en el interior en una caja cerrada construida de material polimérico con el fin de evitar la contaminación de los productos.



Figura 3.22. Equipos de regulación térmica (izq.) y sistema de envasado (dcha.).

Sistema de limpieza

Se incluyó un sistema de lavado de los depósitos, del filtro prensa y del sonicador, formado por un depósito de resina reforzada con fibra de vidrio, una bomba y un sistema de válvulas (Figura 3.24). Los residuos líquidos de limpieza se almacenan en un

depósito alto y estrecho con fondo cónico que permite decantar la fracción de fase sólida.



Figura 3.23. Equipos del sistema de limpieza.

La Figura 3.24 muestra una imagen de la planta piloto tras su construcción y montaje.



Figura 3.24. Vista general de la planta piloto.

Lazos de control

A) Sistema software SCADA

La planta piloto está controlada de forma remota por un software de adquisición de datos y de supervisión conocido en inglés como SCADA (SCADA, *Supervisory Control And Data Acquisition*). Este sistema permite programar y controlar todas las operaciones, procesos y elementos de la planta piloto, así como monitorizar los distintos parámetros del proceso (T^a , pH y nivel) en tiempo real.

Interfaz principal: la primera ventana desarrollada fue el panel principal de operaciones (Figura 3.25). Aquí se representan todos los elementos de la planta piloto. Esta pantalla permite monitorizar y controlar todas las operaciones realizadas en tiempo real. Puede utilizarse también cuando los elementos de la planta se controlan manualmente, por ejemplo: apertura/cerramiento de válvulas, selección de las velocidades de agitación, inicio/finalización de la agitación, etc.

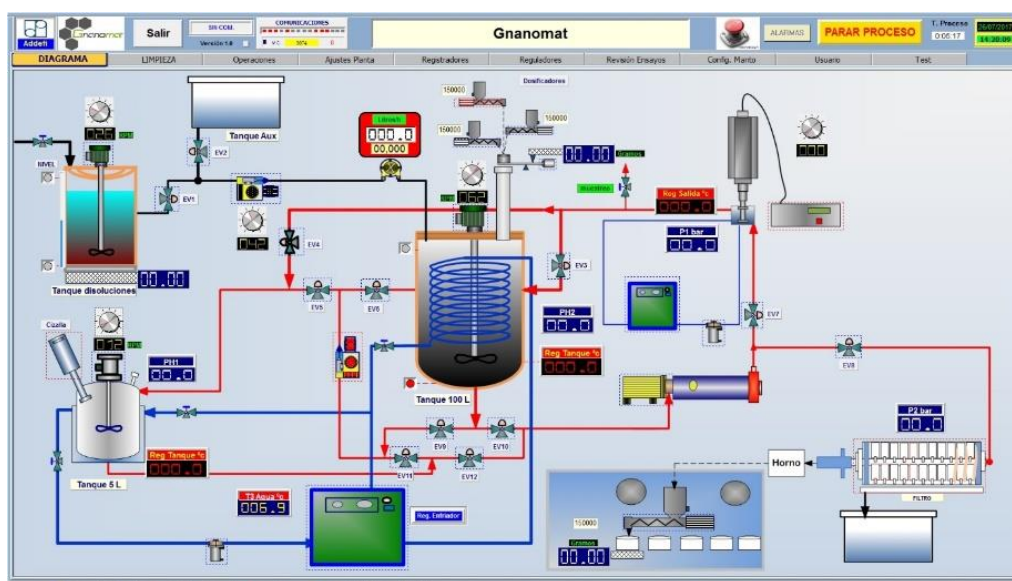


Figura 3.25. Panel principal del software SCADA.

Panel de operación de limpieza: el panel de operación de limpieza (Figura 3.26) muestra el circuito de las tuberías destinadas a esta operación y los elementos que van a limpiarse. Es posible seleccionar toda la planta o sólo determinados equipos.

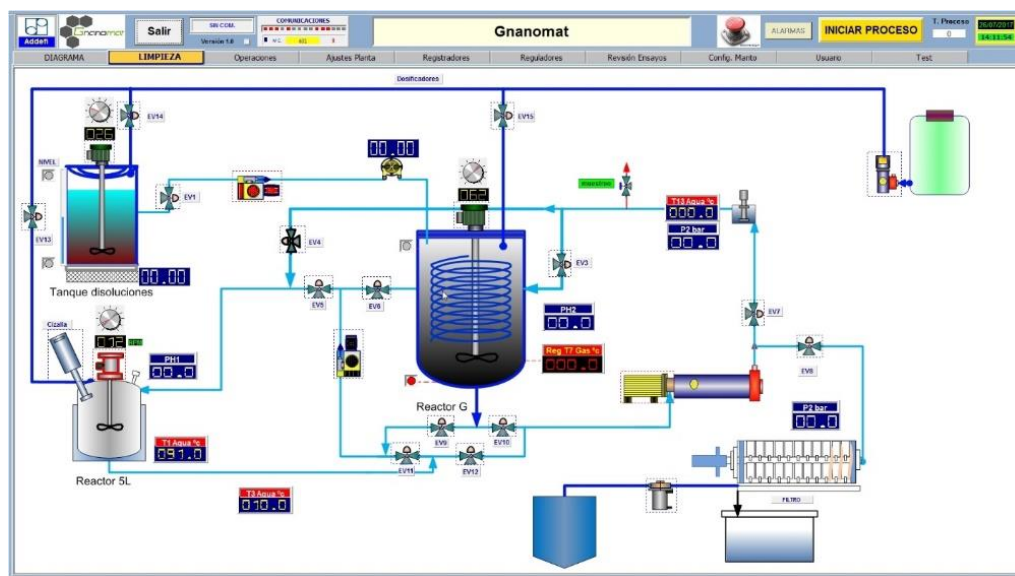


Figura 3.26. Panel de operación de limpieza.

Resultados y gráficos: el software muestra los distintos parámetros de operación en tiempo real de forma gráfica (Figura 3.27). Estos datos pueden ser monitorizados para un tiempo fijado, de tal manera que permita detectar posibles anomalías o cambios repentinos en las propiedades del proceso de síntesis realizado (tales como un aumento de temperatura, variación de pH, caída de la presión, etc.) y llevar a cabo una acción en consecuencia para solucionar el problema.

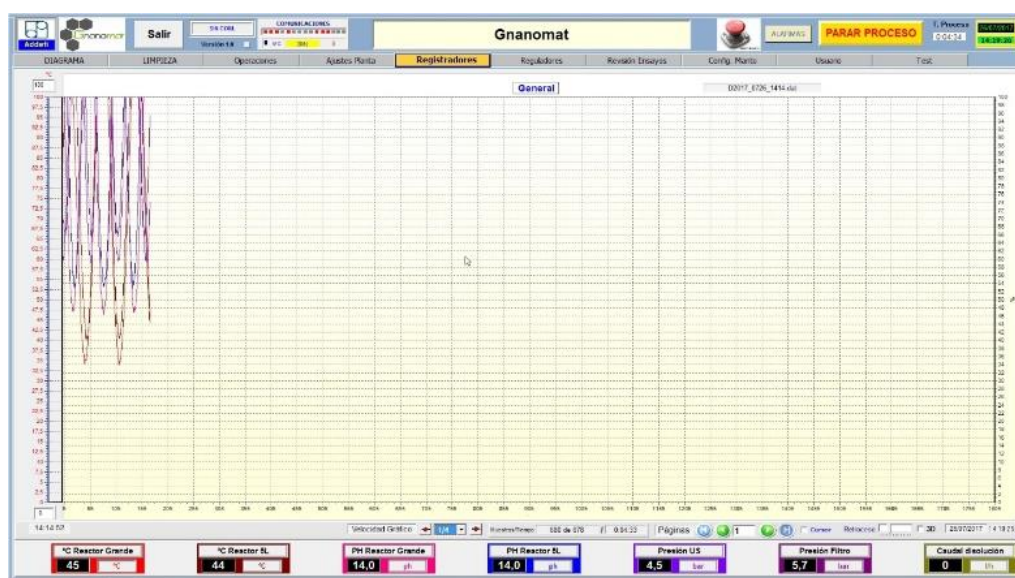


Figura 3.27. Gráfico de parámetros de operación.

Generador de recetas: el software presenta la posibilidad de generar distintas recetas introduciendo los datos relacionados con los diferentes procesos de operación (Figura 3.28). Esta posibilidad permite llevar a cabo los procesos de producción de manera automática.

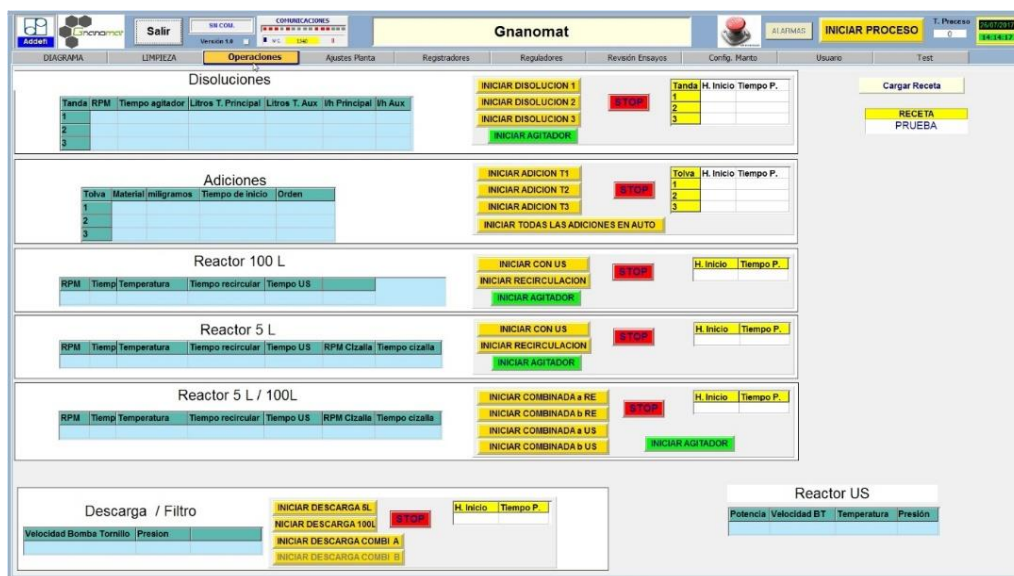


Figura 3.28. Hoja de recetas.

Hoja de informe: la hoja de informe es generada una vez que el lote o las operaciones terminan. Este informe reúne toda la información, datos y gráficos del proceso (Figura 3.29).

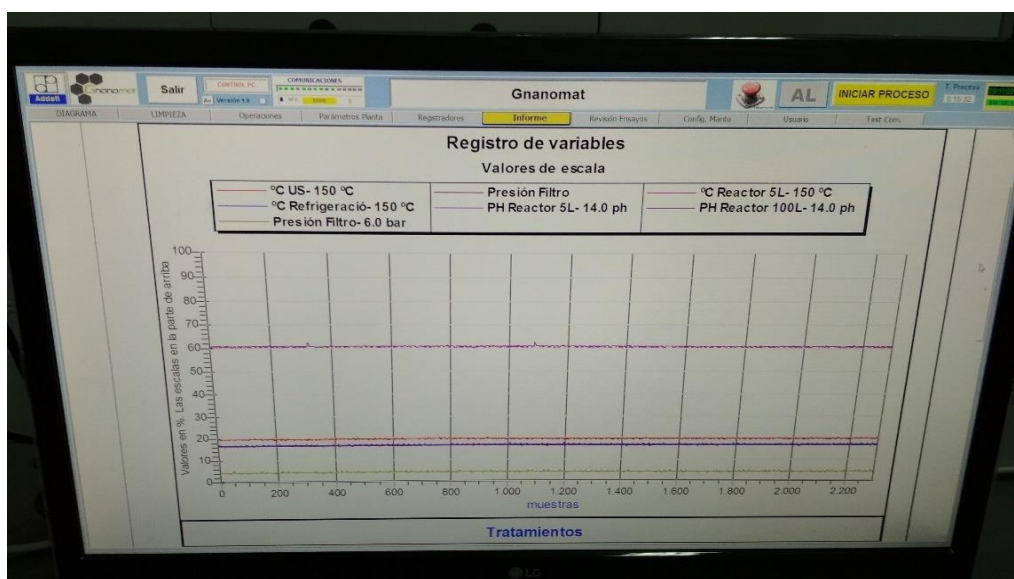


Figura 3.29. Hoja de informe.

Control interno: el software posee determinadas opciones de configuración que permiten el control interno de la planta. Su acceso está limitado a pocos operarios debido a que un pequeño cambio puede afectar a toda la operación (Figura 3.31). Entre los parámetros que se pueden modificar los más importantes son la sensibilidad de los elementos de medida como T^a , pH, nivel; la precisión de los sistemas de dosificación; la respuesta eléctrica entre el panel de la planta y, los equipos y los parámetros de seguridad.

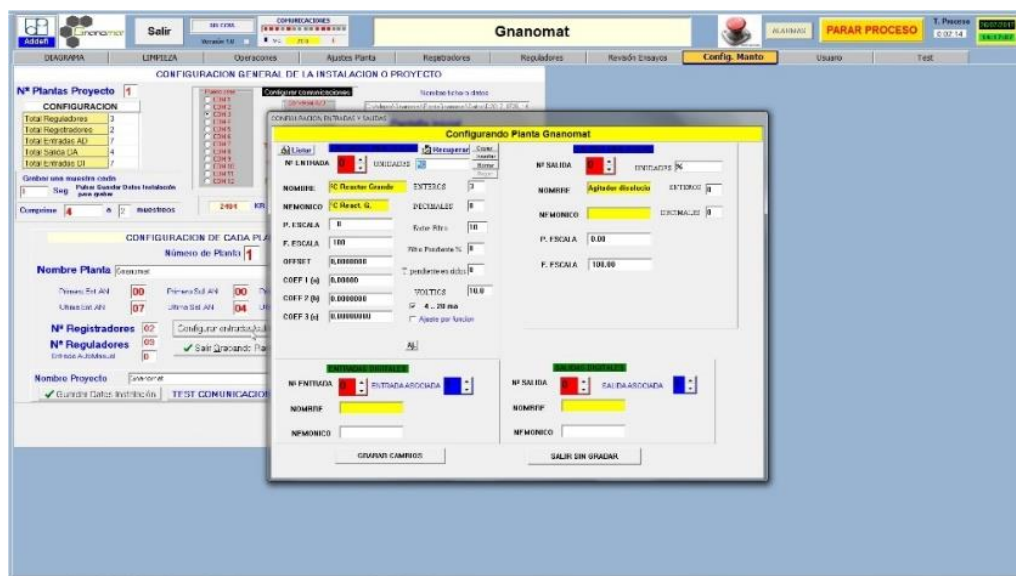


Figura 3.30. Control interno de la planta piloto.

Operación: el sistema se ha diseñado para poder trabajar con la planta piloto en manual y en semiautomático. El modo semiautomático permite realizar procesos previamente guardados en las recetas. A continuación se muestran algunas de las opciones que permite llevar a cabo la planta piloto: circulación de los fluidos del proceso entre los tanques y el sonicador (Figura 3.31 y Figura 3.32) o simple recirculación del medio de síntesis en los propios tanques (Figura 3.33 y Figura 3.34).

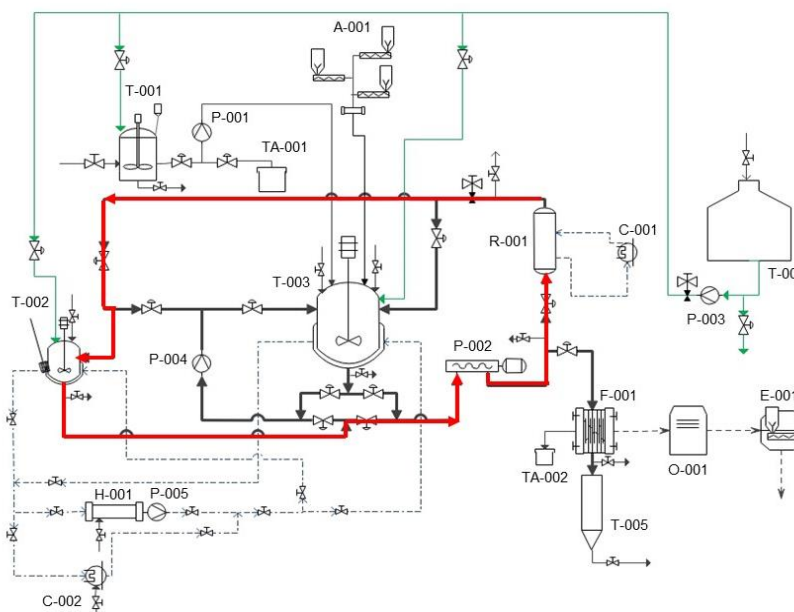


Figura 3.31. Operación con tanque de 5 L recirculando la mezcla por el sonicador.

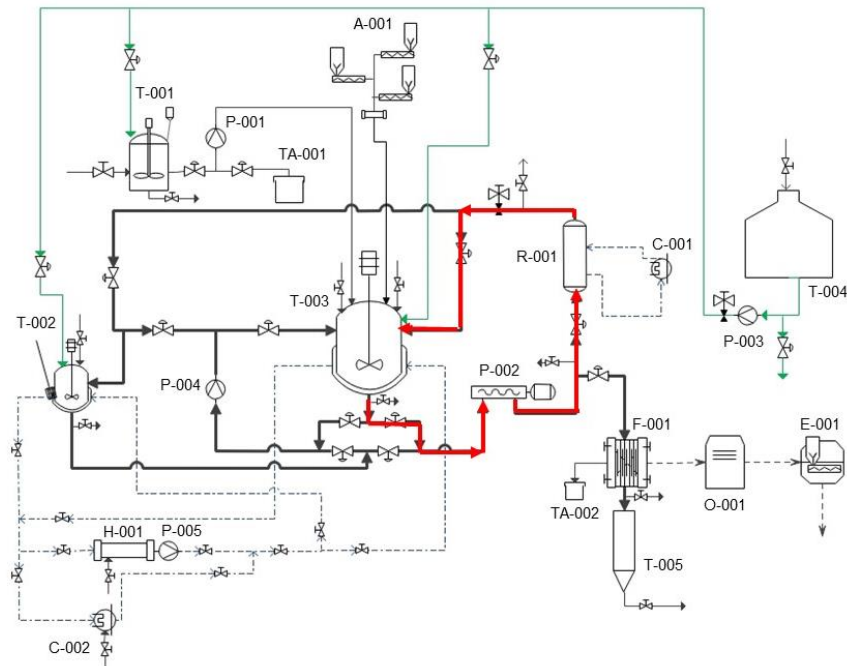


Figura 3.32. Operación con tanque de 100 L recirculando la mezcla por el sonicador.

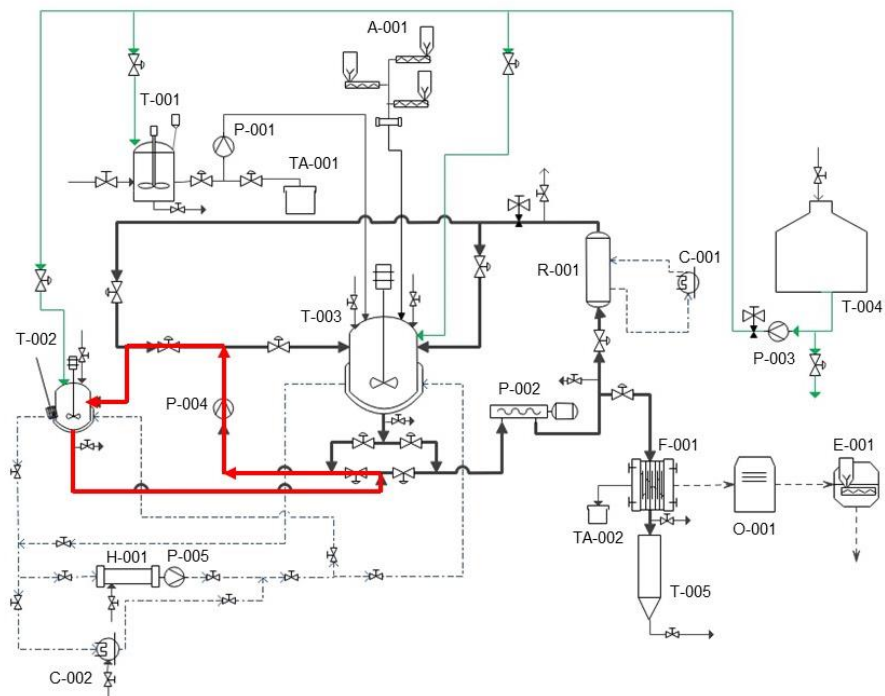


Figura 3.33. Operación con tanque de 5 L recirculando.

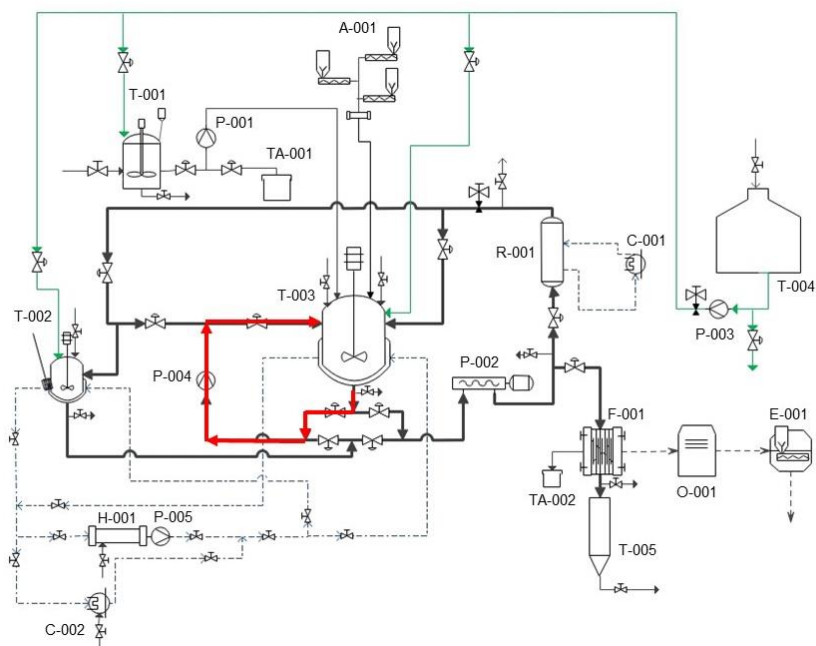


Figura 3.34. Operación con tanque de 100 L recirculando.

Estas opciones de operación se pueden combinar para dar lugar a las diferentes rutas de síntesis.

B) Medidas de control

A continuación, en el diagrama P&ID de la Figura 3.35, se detallan las medidas de control que se decidieron instalar en cada equipo.

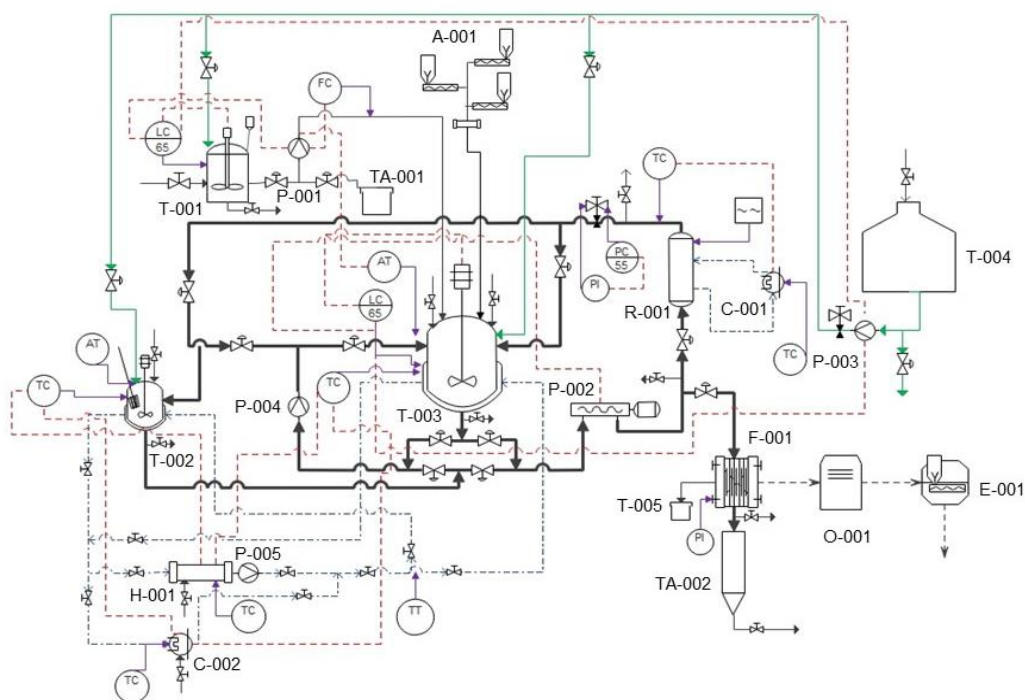


Figura 3.35. Diagrama P&ID de la planta piloto.

Tanque pre-mezclador (T-001)

Este tanque presenta dos controles principales: adición de carga y control de nivel. La adición de carga a este equipo está controlada mediante una célula de carga situada en la base de esta unidad. Es necesario introducir en el sistema la densidad del líquido/disolución con el fin de convertir la masa a volumen y el caudalímetro pueda dosificar correctamente.

Los controles de nivel del tanque tienen la función de garantizar la seguridad de los equipos y de la instalación. El control del nivel máximo se hace mediante un sensor de nivel ligado al sistema de agitación. Así, cuando se alcanza una altura de líquido elevada la agitación para, con el fin de evitar el rebosamiento. Este sistema también asegura que en el tanque exista un nivel mínimo de líquido. El funcionamiento de la bomba se interrumpe cuando el fluido se encuentra por debajo del nivel mínimo evitando la entrada de aire en la tubería que se encuentra aguas abajo del tanque. Sólo cuando hay una cantidad suficiente de líquido se manda una señal al agitador para que comience la homogeneización del interior.

Estos controles también funcionan cuando se realiza la operación de limpieza.

Tanque de 5 L (T-002)

Este tanque está provisto de un agitador de control manual, un indicador de pH, sonda de temperatura. El control de nivel de este tanque se realiza de forma visual.

La temperatura es la variable más importante a controlar, puesto que de ella depende la disolución del óxido metálico en el disolvente. Para regular con precisión la temperatura del proceso sin la participación continua del operador, se instaló un sistema de control de temperatura. El sistema se basa en un sensor en la entrada del tanque que compara la temperatura real con la temperatura de control deseada (punto de consigna). En función del resultado, se manda una señal al sistema de enfriamiento (C-002) o calefacción (H-001) para que aporte un caudal mayor o menor en función de las necesidades.

El equipo también presenta un sensor de pH (AT) que permite conocer la acidez o basicidad del interior de la vasija.

Como ya se ha mencionado, el reactor está dotado de un agitador que presenta un regulador de velocidad manual, que no está anidado a ninguna variable del proceso.

Tanque 100 L (T-003)

Este recipiente dispone de un control de dosificación de sólidos y líquidos. La adición de líquidos se realiza mediante una bomba autoaspirante desde el tanque pre-mezclador controlado por el caudalímetro. Los sólidos se adicionan con tolvas que tienen su descarga en un recipiente anidado a una célula de carga.

Al igual que en el tanque de menor tamaño este equipo dispone de un control de temperatura vinculado al equipo de refrigeración (C-002) o al calefactor (H-001) para poder controlar el caudal del fluido que recorre el serpentín y obtener así una temperatura constante en el interior del tanque. Una bomba centrífuga localizada en el sistema de refrigeración/calefacción hace posible recircular el fluido refrigerante/calefactor en los tanques, como en el tanque de 5 L.

Este recipiente presenta los mismos controles de nivel que el tanque pre-mezclador.

El pH es medido de forma permanente en este sistema. El controlador actuará sobre la bomba de entrada (P-002) aumentando o disminuyendo el caudal proveniente del T-001. Cuando el pH llegue al valor deseado la bomba no dosificará producto o bien dosificará sólo lo necesario para mantener el proceso estable.

Reactor ultrasonidos (R-001)

El reactor ultrasonidos está conectado a un equipo refrigerante (C-001) para garantizar que la temperatura no aumente excesivamente durante la etapa de sonicación y que el reactor esté correctamente refrigerado. Este parámetro se controla mediante una sonda de temperatura (PT-100) ubicada a la salida del reactor.

La operación de este equipo puede realizarse de manera totalmente automática mediante el software SCADA que controla las variables de operación.

Filtro (F-001)

El sistema de filtración dispone de un indicador de la presión de operación, indicador de la colmatación de los filtros. Esta etapa no dispone de más controles puesto que el caudal a filtrar está controlado por la bomba de tornillo, la cual se para una vez que el tanque de 100 L ha alcanzado un nivel mínimo para garantizar la seguridad de la planta.

3.4. Escalado del proceso: disolución de los óxidos metálicos en disolventes acuosos ácidos y posterior precipitación

Tras haber estudiado distintos métodos de síntesis para la obtención de nanomateriales, y las posibilidades que cada uno de ellos ofrecía, se seleccionó aquel que involucra la disolución de los óxidos metálicos en disolventes acuosos ácidos y su posterior precipitación para llevarlo a una mayor escala. El diseño del proceso de la elaboración de composites basados en grafeno y MO_x para su posterior aplicación como material de electrodos debe basarse en la optimización de los parámetros de operación. Las condiciones aplicadas en las diferentes etapas del proceso repercutirán sobre la composición del producto final.

El proceso desarrollado a nivel de laboratorio, como ya se ha expuesto, consta de las etapas de solubilización del MO_x en el disolvente ácido, dispersión del grafeno, precipitación del óxido sobre el material carbonoso, filtración y secado del producto. Se conoce que la temperatura del proceso, la presión o la potencia de ultrasonidos son parámetros que afectan a la solubilidad del proceso; y que la concentración de la base empleada en la precipitación de las nanopartículas de los óxidos, su velocidad de adición o la energía aportada durante esta etapa son variables clave que afectan profundamente a la morfología de los materiales y a sus propiedades electroquímicas finales.

El principal objetivo de este estudio fue optimizar las condiciones de las etapas de solubilización y precipitación del MO_x en el proceso global para reducir el tiempo de producción y obtener las mejores propiedades del producto final.

3.4.1. Pruebas previas al uso de la planta piloto: sonda de US

Antes de proceder a la realización de los procesos a nivel de planta piloto se realizaron estudios empleando una sonda de ultrasonidos Hielscher UP400 st durante la etapa de precipitación de los óxidos metálicos. Este proceso permite suministrar al sistema de reacción una cantidad de energía superior a la del baño de ultrasonidos. Posee características muy similares al equipo industrial (instalado en la planta piloto), permitiendo reproducir a menor escala la etapa de sonicación.

Debido a la alta solubilidad del ZnO en el disolvente ácido malónico:agua (1:6), no es conveniente aplicar un aporte energético que pueda promover su redisolución. Por ello, los estudios con la sonda de sonicación sólo se realizaron con el propósito de la

obtención de nanomateriales basados en óxidos de manganeso (MnO_x). El procedimiento empleado fue exactamente igual que el que se vio en el laboratorio con la diferencia de que, en la etapa de precipitación, se emplea como fuente de energía una sonda de ultrasonidos en lugar de un baño de sonicación o de la agitación mecánica.

Descripción del procedimiento general: las cantidades adecuadas de óxido de manganeso mixto (II, III) (alrededor de 75 mg) se añadieron en el disolvente formado por ácido malónico:agua (relación molar 1:6) (50 mL) y se sonicaron en un baño ultrasonidos durante 1 h aproximadamente, hasta obtener una disolución completa.

Posteriormente, se añadió la cantidad necesaria de grafeno (GrapheneTech GP-500) para obtener un composite con una relación en masa 1:1 (grafeno/ MO_x) (alrededor de 75 mg) y se sonicaron de nuevo en baño de ultrasonidos durante 1 h.

La dispersión se colocó en un vaso refrigerado a 10°C y se le adicionó hidróxido sódico para alcanzar un pH por encima de 10 en presencia de la sonda de ultrasonidos. La potencia del sistema se ajustó a 80 W. Una vez adicionada toda la disolución básica, las mezclas continuaron sonicándose durante 10 min antes de filtrarse. La filtración se realizó a vacío a través de una membrana de nylon ($0.45\ \mu\text{m}$). El sólido se lavó con agua y posteriormente con etanol absoluto y se secó en la estufa (Selecta Digiheat) a 100°C durante 12 horas.

Los experimentos realizados se resumen en la Tabla 3.23.

Tabla 3.23. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:6 para la obtención de nanopartículas de G/ MnO_x empleando sonda de ultrasonidos.

ID	wt% G	[NaOH] (M)	Velocidad de adición (L/h)
S1	50	1	0.3-0.5
S2	50	1	instantánea
S3	50	2.5	0.3-0.5
S4	50	2.5	instantánea
S5	50	5	0.3-0.5
S6	50	5	instantánea
S7	50	10	0.3-0.5
S8	50	10	instantánea

3.4.2. Pruebas previas al uso de la planta piloto: cambio de disolvente

Una de las condiciones necesarias para poder escalar un proceso es reducir los materiales que se emplean. Antes de realizar el proceso en la planta piloto fue necesario evaluar los efectos de un cambio en la composición del disolvente sobre las propiedades de los nanomateriales obtenidos. Estos estudios se realizaron partiendo de Mn_3O_4 en la placa de agitación y empleando como disolvente, AM:agua en una proporción molar 1:60.

El proceso general seguido fue exactamente igual, sin la adición de grafeno, que la preparación de nanomateriales híbridos en ácido malónico:agua (1:6) con agitación mecánica. La velocidad de adición lenta del NaOH en el disolvente AM:agua (1:60) se redujo respecto a la que se emplea cuando se dispone de AM:agua (1:6) con el fin de mantener un aumento de pH constante. El resumen de los estudios del cambio de la composición del disolvente se muestra en la Tabla 3.24.

Tabla 3.24. Síntesis realizadas en disolvente formado por AM:agua en proporción molar 1:60 para la obtención de nanopartículas de óxidos de manganeso empleando placa de agitación.

ID	wt% G	[NaOH] (M)	Velocidad de adición (L/h)
D1	0	1	0.1
D2	0	1	2-3
D3	0	2.5	0.1
D4	0	2.5	2-3
D5	0	5	0.1
D6	0	5	2-3
D7	0	10	0.1
D8	0	10	2-3

3.4.3. Escalado: estudios de la disolución del óxido metálico

Una de las etapas más importantes del proceso, es la solubilización del óxido metálico en el disolvente formado por agua y ácido orgánico. A nivel de laboratorio el proceso de solubilización se realizó aplicando ultrasonidos en un dispositivo tipo baño en el que se sumerge un recipiente que contiene el disolvente y el óxido metálico comercial. A escala de planta piloto el aporte de energía se realiza mediante agitación con temperatura y con una sonda Hielscher UIP2000hdT-230.

Los estudios de solubilidad se realizaron para el Mn_3O_4 comercial de Laborat. El ZnO presenta una solubilidad tan elevada que prácticamente se disuelve de manera instantánea, no haciendo falta el estudio de solubilización.

Las variables a optimizar en esta etapa fueron:

- La potencia de ultrasonidos que se suministra al disolvente.
- La temperatura de la camisa de los reactores.

Para todos los experimentos se siguió un procedimiento general, compuesto por las siguientes etapas:

- Conexión de la calefacción 30 minutos antes del inicio del proceso con el fin de que toda la planta piloto alcanzara una temperatura constante.
- Adición del Mn_3O_4 en el disolvente AM:agua (proporción molar 1:60) en una concentración 1.5 g/L a los distintos tanques.
- Agitación y recirculación de la suspensión durante un tiempo de aproximadamente 5 min.
- Recirculación a través del reactor de ultrasonidos y recogida de muestras a distintos tiempos para medir la turbidez.

Todas las variables que se estudiaron durante esta etapa se recogen en la Tabla 3.25.

Tabla 3.25. Parámetros estudiados en la optimización de la etapa de solubilización.

Presión (bar)	Caudal bomba (L/h)	Amplitud	Temperatura camisa (°C)
0	225	50% (75 W)	50
1	225	50% (137 W)	50
2	225	50% (210 W)	50
3	225	50% (280 W)	50
1	225	50% (137 W)	8
1	225	50% (137 W)	64

3.4.4. Escalado: efecto de los parámetros de sonicación sobre el grafeno

Los siguientes experimentos realizados en la planta piloto se llevaron a cabo con grafeno disperso en agua con el fin de evaluar cómo afecta la etapa de sonicación a las propiedades macroscópicas de este material.

Para ello se adicionaron al tanque de 5 L, 5 L de agua de grifo y 5 g de grafeno (GP-500). Se agitó a una velocidad moderada y se fijó una refrigeración de 10°C. La mezcla se recirculó durante 5 min (Figura 3.33) y luego se pasó a través del sonicador (Hielscher UIP2000hdT-230) con un caudal de 180 L/h y una presión de 4 bar (Figura 3.31). Se fijaron distintas amplitudes y se recolectaron muestras a distintos tiempos como se refleja en la Tabla 3.26.

Las muestras se filtraron a vacío a través de una membrana de nylon (0.45 µm) y fueron lavadas con agua destilada en primer lugar y con etanol en segundo lugar para favorecer el secado. Los productos obtenidos se secaron en la estufa (Selecta Digiheat) a 100°C durante 12 h.

Tabla 3.26. Experimentos realizados con grafeno disperso en agua.

ID	Tiempo (min)	Amplitud (%)	Potencia (W)	Energía neta aportada (W)
T1	5	25	166	50
T2	10	25	166	100
T3	15	25	166	150
T4	20	25	166	200
T5	30	50	368	400
T6	40	75	507	700

3.4.5. Escalado: estudios de precipitación

Tras haber disuelto todo el MO_x (ZnO u óxido de manganeso mixto (II, III)) en el disolvente, se adicionó la cantidad necesaria de grafeno, en este caso GrapheneTech GP-500, para obtener una relación 1:1 en masa en los nanomateriales finales.

La precipitación se llevó a cabo con la adición de hidróxido sódico. Las cantidades añadidas variaron en función del volumen de muestra y según la molaridad del NaOH. En esta etapa se estudiaron dos concentraciones de disolución básica, 2.5 M y 5 M; diferentes velocidades de adición, 2.8 L/h, 5 L/h y adición instantánea; y dos fuentes de energía, agitación mecánica y sonda de ultrasonidos (Hielscher UIP2000hdT-230), esta última sólo para los nanomateriales de manganeso. Una vez alcanzado el pH deseado, la mezcla se continuó recirculando por el sistema durante 15 minutos, pudiéndose continuar sonicando.

Una vez cumplido este tiempo, la mezcla se filtró a vacío a través de un filtro nylon de 142 mm de diámetro y tamaño de poro de 0.45 µm.

El sólido se lavó varias veces, primero con agua y después con etanol para eliminar cualquier resto de disolvente y de hidróxido sódico del material final. El nanocomposite se secó a 100°C en estufa durante 12 h.

Al igual que con las síntesis de laboratorio, los parámetros estudiados fueron la concentración de la base empleada, su velocidad de adición y la energía aportada durante la precipitación; dando lugar a los experimentos que se reflejan en la Tabla 3.27 y en la Tabla 3.28.

Tabla 3.27. Síntesis realizadas en la planta piloto para la obtención de nanomateriales de GP-500/ZnO.

ID	Volumen (L)	[NaOH]	Velocidad adición (L/h)	Energía
PZ1	1.5	2.5	2.8	Palas
PZ2	1.5	2.5	5	Palas
PZ3	1.5	5	2.8	Palas
PZ4	1.5	5	5	Palas

Tabla 3.28. Síntesis realizadas usando diferentes volúmenes en la planta piloto para la obtención de nanomateriales de GP-500/MnO_x.

ID	Volumen (L)	[NaOH]	Velocidad adición (L/h)	Energía
PM1	1.5	2.5	2.8	Palas
PM2	3.0	2.5	2.8	Sonda
PM3	1.5	2.5	5	Palas
PM4	3.0	2.5	5	Sonda
PM5	1.5	2.5	instantánea	Palas
PM6	3.0	2.5	instantánea	Sonda
PM7	1.5	5	2.8	Palas
PM8	3.0	5	2.8	Sonda
PM9	1.5	5	5	Palas
PM10	3.0	5	5	Sonda
PM11	1.5	5	instantánea	Palas
PM12	3.0	5	instantánea	Sonda
PM13	15	2.5	60	Palas
PM14	15	2.5	40	Sonda

Todo el proceso experimental queda recogido de forma resumida en el esquema de la Figura 3.36.

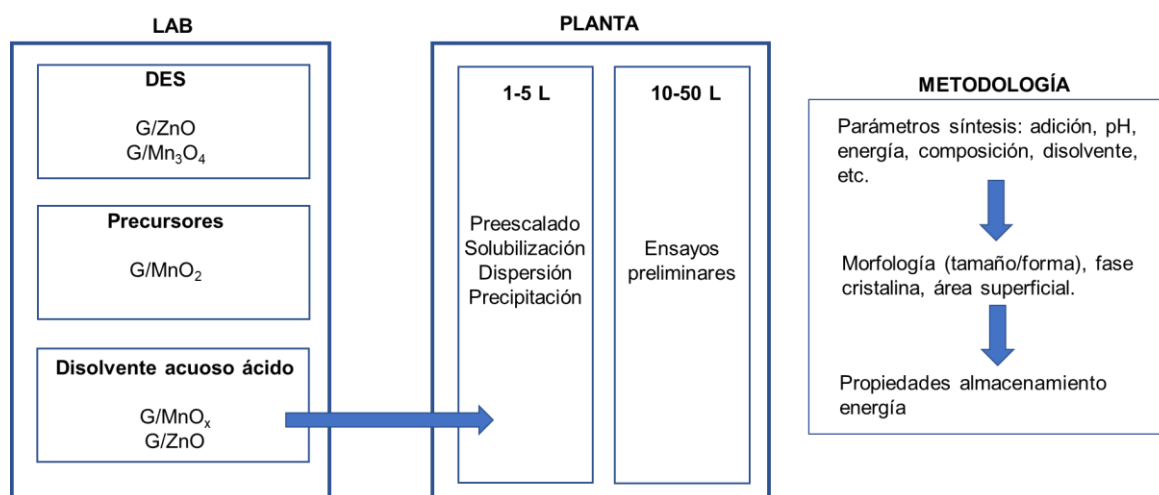


Figura 3.36. Esquema del procedimiento experimental.

3.5. Caracterización

3.5.1. Caracterización de las disoluciones y disolventes

Técnicas como turbidez y Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TRXF, *Total Reflection X-Ray Fluorescence*) se emplearon para estudiar las propiedades de las disoluciones. Por otro lado, con el fin de caracterizar los disolventes eutécticos profundos se aplicó un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*).

Turbidez

La turbidez, también conocida como turbiedad, es la reducción de la transparencia de un líquido causada por la presencia de materia sin disolver.¹⁴⁴ Su instrumento de medición es el nefelómetro o turbidímetro, que mide la intensidad de la luz dispersada a 90° cuando un rayo de luz pasa a través de una muestra líquida.¹⁴⁵ Aunque la turbidez se emplea como medida de calidad del agua, se ha utilizado como indicador para estudiar la solubilidad de los óxidos metálicos en los disolventes, y poder determinar así los distintos parámetros del proceso de solubilización. Cuanto menor es la turbidez mayor es la solubilización alcanzada.

Durante el proceso de disolución de distintos óxidos metálicos se tomaron muestras a distintos tiempos de sonicación. Se midió su turbidez empleando un turbidímetro de sobremesa Hanna Instruments HI88713 (Figura 3.37).



Figura 3.37. Imagen de turbidímetro Hanna Instruments HI88713.

Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TRXF)

La fluorescencia de rayos X por reflexión total, es una espectrometría derivada de la técnica de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía.¹⁴⁶ Consiste en la excitación de los átomos presentes en la muestra analizada, de modo que se arrancan los electrones de las capas internas son arrancados. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos que quedan libres, y la energía asociada a dichas transiciones se re-emite en forma de fotones de rayos X.¹⁴⁷ De esta forma se obtiene un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes (análisis cualitativo) e integrando cada uno de los perfiles elementales se obtienen sus proporciones másicas (análisis de proporciones másicas). Añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la cuantificación de dichos elementos (análisis cuantitativo).

La fluorescencia de rayos X por reflexión total es una técnica microanalítica en la que las cantidades de muestra necesarias para realizar un análisis cualitativo o de proporciones másicas se encuentra en el orden de los microlitros (μL) para líquidos y de los microgramos (μg) para sólidos. El rango de concentraciones cuantificables por la TXRF se encuentra comprendido entre las pocas ppb's y los miles de ppm's, con un rango dinámico de análisis de 10^5 .

Para correlacionar los resultados obtenidos al medir la turbidez de las muestras, a las mismas se les realizó un análisis TRXF con un espectrómetro de TXRF S2 PicoFox, Bruker. Los ensayos se realizaron con un voltaje de 50 kV, una intensidad de corriente de 600 mA y un generador de rayos X de ánodo de Molibdeno.¹⁴⁸

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica. La muestra se somete a un programa de temperaturas donde se registra la energía asociada a los fenómenos físico-químicos que experimenta la misma. Esta técnica mide la diferencia de energía que hay que aportar a la muestra y a una referencia, para mantenerlas a la misma temperatura durante dicho programa térmico. Así, cuando la muestra experimenta una transformación física (como una transición de fase), se necesitará que fluya más (o menos) calor (dependiendo de si el proceso es endotérmico o exotérmico) a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura.¹⁴⁹

En este trabajo se ha utilizado un DSC 822e Mettler Toledo SAE, equipado con un sensor cerámico FSR5 de alta sensibilidad. Se empleó un programa térmico de calentamiento de -140 a 90°C a 5°C/min (N₂ 60 mL/min) del DES usado como medio de síntesis (ChCl:G:W) con la finalidad de determinar su temperatura de transición vítrea (T_g), o en el caso de ser cristalinos su temperatura de fusión (T) y ver si tras la adición de agua continúa siendo eutécticos.

3.5.2. Caracterización estructural, morfológica y química

Para comprender el rendimiento físico-químico de un nanomaterial en una determinada aplicación, en este caso, su comportamiento como materiales de electrodo, es necesario estudiar sus propiedades a diferentes niveles:

Propiedades morfológicas

Son el tamaño, forma, distribución y estructura cristalina de las nanopartículas. Su estudio puede realizarse a partir de las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) para obtener información sobre tamaño, forma y distribución de las nanopartículas (NPs) y Difracción de Rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas y la naturaleza de los nanomateriales.

Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X (RX) se registraron a temperatura ambiente con un difractómetro de rayos X policristal X'Pert Pro PANalytical con una configuración θ -2 θ . El equipo permite realizar análisis cualitativo, cuantitativo y ángulo bajo, empleando radiación K α del Cu ($\lambda = 0,154$ nm) con un voltaje de aceleración y una corriente de 45 kV y 40 mA, respectivamente. El equipo dispone de un detector rápido X'Celerator y un

cargador de muestras de 15 posiciones que permiten el análisis de un gran número de muestras en tiempos relativamente cortos en comparación con los detectores tradicionales.¹⁵⁰

Los datos proporcionados por los haces difractados se almacenaron en un ordenador conectado al equipo de forma continua; con un tamaño de paso de 0.04 rad y una duración de 500 s por paso.

La ecuación de Bragg relaciona el ángulo (θ) al que un haz con longitud de onda (λ) es difractado por los planos que se encuentran separados por una distancia (d), siendo n un número entero:¹⁵¹

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.51)$$

Los materiales grafiticos/grafénicos como las nanoláminas de grafeno suelen arrojar solo un pico de difracción bien definido, aunque ancho, correspondiente al plano (002). Este plano corresponde a la separación entre las láminas, que, en el caso del grafito, corresponde a un valor de 3.35 Å.¹⁵⁰ Algunos autores han reportado la reflexión del plano (100)¹⁵² y otros la del plano (101).¹⁵³ La anchura a la mitad del pico (002), llamada también FWHM (*Full Width at Half Maximum*), da una idea intuitiva del tamaño del cristal, de tal manera que cuanto mayor sea esta anchura, más pequeño será el cristalito. En el caso de materiales basados en grafeno, incluso el grafito, cuanto mayor sea el tamaño del cristal mayor será el número de láminas apiladas en la estructura.

Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

Las micrografías de los nanomateriales se obtuvieron con dos microscopios de transmisión electrónicos TEM/STEM: JEOL 2100F (Figura 3.38) y JEOL JEM 1400 plus. El primero presenta un voltaje de aceleración de 200 kV,¹⁵⁴ mientras que el segundo entre 40 kV y 120 kV.¹⁵⁵ Este último llevaba asociado un portamuestras de cambio rápido (permitía analizar 4 muestras en cada cambio).

Ambos microscopios llevaban además acoplado un detector EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) (INCA x-sight de Oxford Instruments), permitiendo la posibilidad de realizar un análisis químico semicuantitativo de las muestras.

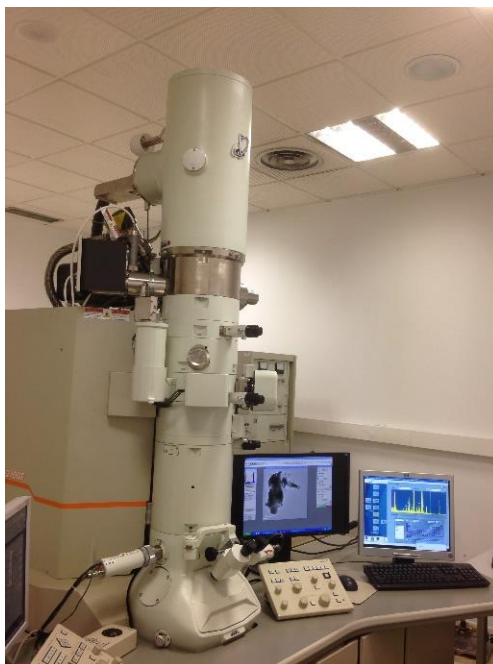


Figura 3.38. Microscopio de transmisión electrónico TEM/STEM (JEOL 2100F).

En la preparación de las muestras se dispersó una cantidad muy pequeña de muestra en etanol. Se buscó la máxima dispersión sumergiendo la solución en un baño de ultrasonidos. Posteriormente se depositó una gota sobre una rejilla recubierta con carbono y se observó directamente una vez seca.

Propiedades texturales

Bajo el nombre de propiedades estructurales se engloban el área superficial y la porosidad de un material. En el caso de los supercondensadores, la carga electrostática almacenada dependerá en gran medida del área superficial del electrodo, y del tamaño de los poros.

Área superficial (BET)

Para conocer la textura de un sólido se consideran dos aspectos, el área superficial y la porosidad. Ambos aspectos se determinan haciendo uso de técnicas de adsorción. Para determinar el área superficial de un sólido, el sólido es enfriado a condiciones criogénicas (77 K) bajo vacío. Una molécula gaseosa, generalmente N_2 , se dosifica al interior del sólido y se calcula la cantidad adsorbida. La cantidad adsorbida a cada presión define una isoterma de adsorción, a partir de la cual se determina la cantidad de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie. Conociendo el área que cubre cada molécula adsorbida se puede calcular la superficie total del sólido.

El análisis de área BET (Brunauer, Emmett y Teller) proporciona el valor del área superficial calculado por el método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller.^{156, 157} Este método describe la adsorción física de moléculas gaseosas sobre la superficie de un sólido. Presenta la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{v \cdot \left[\left(\frac{P^0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{C - 1}{v_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P^0}{P} \right) + \frac{1}{v_m \cdot C} \quad (3.52)$$

Donde P^0 es la presión de saturación a una temperatura determinada, en atm; P es la presión de equilibrio a esa temperatura, en atm; v_m es la capacidad de la monocapa de gas adsorbida, en m^3 ; C es un valor relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$C = \frac{\exp(H_1 - H_2)}{RT} \quad (3.53)$$

Donde H_1 es el calor de adsorción de la monocapa y H_2 es el calor latente de vaporización del adsorbato.

Esta teoría se basa en la estimación del área específica de un sólido, a partir de la capacidad de la monocapa, y de la superficie que ocupa una molécula de adsorbato. Si previamente se conoce el área de cada molécula de adsorbato (a_m), el área se puede determinar según:

$$A_{BET} = v_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (3.54)$$

Siendo a_m el área ocupada por una molécula de adsorbato (0.162 nm^2 para la molécula de N_2 a -196°C) y N_A el número de Avogadro.

La evaluación de las curvas resultantes de adsorción/desorción revela información acerca del tamaño, volumen y área de los poros.

Las medidas de área superficial accesible y textura se llevaron a cabo en un equipo de adsorción/desorción de gases Monosorb Surface Area Analyser MS- 13, Quantachrome, usando N_2 gaseoso como adsorbato. Previo al análisis las muestras se calentaron y se desgasificaron con el fin de eliminar cualquier contaminante adsorbido en su interior o sobre su superficie. Las isothermas de adsorción obtenidas muestran la cantidad de N_2 adsorbido en función de la presión relativa (P/P^0). El cálculo del área

superficial realizado por el equipo se hizo utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller.

Propiedades térmicas

El análisis térmico de los nanomateriales permite obtener información sobre su estabilidad térmica y, lo que es muy importante, permite establecer la cantidad de cada uno de los componentes (volátiles, carbono, óxido de metal) presentes en una muestra. Para estudiar las propiedades térmicas de las muestras se realizó un análisis termogravimétrico.

Análisis termogravimétrico (TGA, *Thermogravimetric Analysis*)

El análisis termogravimétrico es una técnica analítica mediante la cual se registran las variaciones de masa de una muestra cuando a ésta se le somete a un programa de temperatura determinado (dinámico o isoterma), en una atmósfera controlada (reactiva o inerte).¹⁵⁸

Por lo general, el TGA se emplea para observar las pérdidas de peso de un material cuando se le somete a un programa controlado de temperatura, lo cual nos permite conocer su estabilidad, reactividad, cinéticas de descomposición, composición másica, etc. Además, en algunos casos, como el del óxido de manganeso, este análisis es de gran utilidad para estudiar la evolución de las fases cristalinas con la temperatura.



Figura 3.39. Termobalanza TGA.

Los termogramas de los distintos materiales se obtuvieron con una termobalanza TGA (Mettler Toledo STARe TGA 2) bajo atmósfera oxidante, empleando un flujo de aire de 100 mL/min. Para todas las muestras se mantuvo una velocidad de

calentamiento constante e igual a 10°C/min en el intervalo de temperaturas desde 40°C hasta 1,050°C.

3.5.3. Caracterización electroquímica

Los composites obtenidos en este trabajo fueron estudiados electroquímicamente para evaluar su comportamiento como electrodos para supercondensadores en celdas de 3 electrodos. Las celdas se evaluaron en términos de su ventana de potencial de trabajo óptima, capacitancia y de la retención de ésta después de sucesivos ciclos de carga y descarga a baja densidad de corriente.

Para llevar a cabo esta caracterización, se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT204 y un equipo multicanal (también potenciostato) Arbin Instruments LB-5V-10^a-8 canales, realizando voltametrías cíclicas a velocidades de barrido de 5 mV/s, y medidas galvanostáticas de carga y descarga a los materiales, junto con los programas de software NOVA y Arbin's MITS Pro, respectivamente.

Preparación de electrodos

Con el fin de preparar un electrodo, los materiales obtenidos por los métodos de síntesis son mezclados con un aditivo aglomerante y otro conductor.

El aglomerante, fortalece las propiedades mecánicas, mantiene unidas las partículas del material y evita la pulverización. Como material aglomerante se utilizó PTFE en una proporción del 10% en masa con respecto al material sintetizado o material activo.¹⁵⁹ Este porcentaje fue seleccionado con el fin de evitar tanto el bloqueo de poros como una disminución de la superficie específica de los materiales.

A pesar de que el grafeno y sus derivados suelen caracterizarse por poseer buenas propiedades conductivas, en ocasiones presentan conducciones más limitadas debido a que algunas láminas que lo conforman pueden quedar aisladas. Este problema puede solventarse mediante la adición de un conductor que sirva de puente entre ellas. Como aditivo conductor se empleó un negro de carbono en la misma proporción que el conglomerante (10% en masa).

Los tres componentes se mezclaron en un mortero de Ágata hasta conseguir un polvo homogéneo (Figura 3.40). Una pequeña cantidad de etanol se sumó a esta mezcla (0.2 mL en 100 mg de material) y se sonicó en un baño de ultrasonidos durante 15 min, tiempo necesario para obtener una dispersión con una homogeneidad óptima.



Figura 3.40. Mezcla del material activo con el aditivo conductor y el conglomerante.

La tinta se depositó sobre una lámina de espuma de níquel (1.0x1.0 cm), previamente lavada con etanol y agua destilada, Figura 3.41. El material depositado se prensó (prensa Hydraulic shop press) bajo una presión de 1 tonelada métrica durante 20 s y se secó en una estufa a 100°C durante 12 horas¹⁶⁰ para favorecer la evaporación del etanol.

Sólo esta área de la espuma de níquel es la que se sumergió en el electrolito.

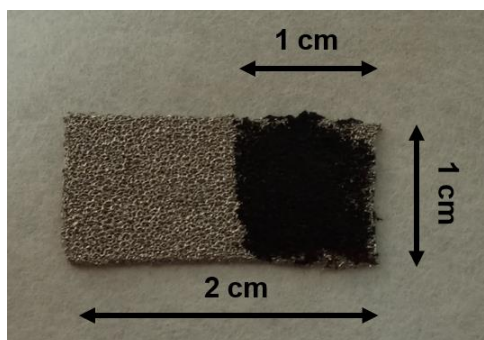


Figura 3.41. Electrodo formado por espuma de níquel y material activo.

Celdas electroquímicas

Para los ensayos electroquímicos se empleó una celda de tres electrodos compuesta por un electrodo de trabajo (composite sintetizado), un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo (hilo de platino) que se colocó enroscado para obtener una mayor superficie (Figura 3.42). El cuerpo de la celda estaba fabricado de vidrio.

El potencial del electrodo de trabajo se midió respecto del electrodo de referencia. La distancia entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo debía ser la menor posible para minimizar la caída óhmica.

La celda de tres electrodos se utiliza para estudiar la naturaleza del material de electrodo, la ventana óptima de potencial de trabajo, la presencia de reacciones redox y monitorizar el comportamiento electroquímico individual de los electrodos (cátodo y ánodo) en referencia a un tercer electrodo de platino metálico.

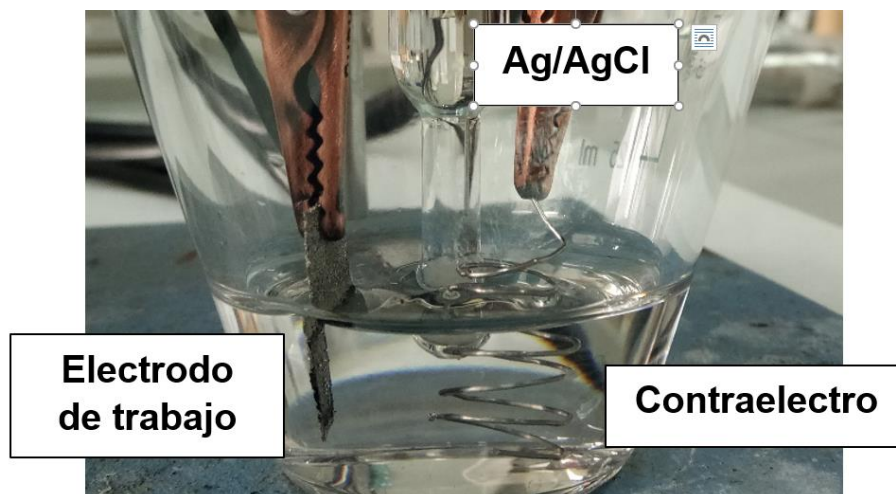


Figura 3.42. Celda de tres electrodos.


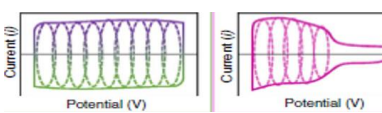
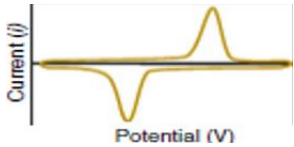
Medidas electroquímicas en corriente continua

Se analizaron los nanomateriales preparados como electrodos, midiéndose la capacitancia específica y la ventana de potencial óptima.

La resistencia también debe tenerse en cuenta, ya que esto introduce una caída de voltaje que determina la tensión máxima de la descarga y, por lo tanto, limita la energía y la potencia máximas.

Medidas de voltametría cíclica (CV, *Cyclic Voltammetry*): en un experimento típico de voltametría cíclica, se aplica un potencial de barrido al electrodo de trabajo en función del tiempo y se recoge la respuesta en intensidad de corriente. La corriente en el electrodo de trabajo se representa frente al voltaje aplicado (es decir, el potencial del electrodo de trabajo) para obtener el voltamograma cíclico.¹⁶¹ Dependiendo del mecanismo de almacenamiento de energía la voltametría presenta distintas formas como se muestra en la Tabla 3.29. Voltametrías con forma rectangular se obtienen cuando el mecanismo de la doble capa es el principal. Por otra parte, cuando ocurren procesos pseudocapacitivos, las reacciones de oxidación/reducción se traducen en picos anchos situados a determinados potenciales.

Tabla 3.29. Distintas voltametrías cíclicas en función del tipo de material.¹⁶² (Tabla modificada).

Condensador doble capa	Pseudocondensador	Batería
No hay cambio de fase	No hay cambio de fase	Cambio de fase
Adsorción iónica reversible	Cambios en el estado de oxidación	Cambios en el estado de oxidación+intecalación
Materiales de gran superficie específica: carbones porosos, grafenos, etc.	Óxidos de metales de transición	Materiales de alta capacidad teórica: LiFePO ₄ , LiCoO ₂ , etc.
		

A partir de estas medidas se puede obtener la capacitancia de la celda, con la ecuación (3.55). Si bien estas medidas se realizan generalmente para obtener información sobre el intervalo de voltaje de trabajo de la celda y para detectar posibles contribuciones pseudocapacitivas.

$$C = \frac{I}{\text{Velocidad de barrido}} \quad (3.55)$$

En este caso, I es la corriente medida al aplicar una velocidad de barrido ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) en un rango de potencial fijado.

Medidas galvanostáticas: estas medidas consisten en aplicar una intensidad de corriente constante (I) al sistema durante un período de tiempo hasta alcanzar el potencial fijado para la carga. En esta etapa los iones del electrolito se desplazan hacia la superficie de los electrodos y quedan almacenados. Si, se invierte la corriente aplicada el sistema se descarga liberando energía.¹⁶³

Si se representan los valores de potencial medidos frente al tiempo las gráficas que ilustran los procesos de carga y descarga tienen el aspecto representado en la Figura 3.43. Tal y como se muestra, la mayoría de los sistemas (dcha.) pueden presentar caída óhmica debido a la resistencia al movimiento de los iones y por los mecanismos que tienen lugar en las interfases electrolito-electrodo.

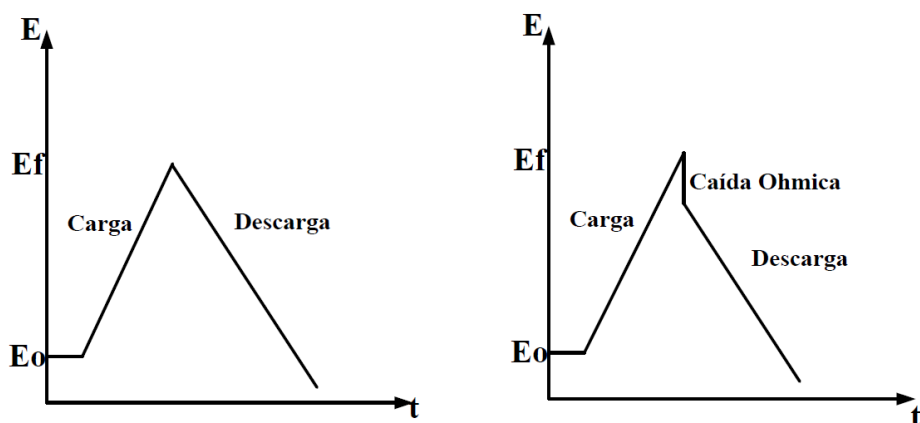


Figura 3.43. Curvas de carga y descarga de supercondensadores.

Esta técnica permite conocer el tiempo que tarda un supercondensador en almacenar y liberar una cierta cantidad de energía.

A partir de las curvas galvanostáticas se puede determinar la capacitancia (C) de la celda:

$$C = \frac{I \cdot t_d}{\Delta V_2} \quad (3.56)$$

Donde I es la intensidad de corriente aplicada, t_d es el tiempo de la descarga, ΔV_2 es el intervalo de voltaje asociado con la descarga de la celda.

También se puede determinar cómo varían estos parámetros con el número de ciclos de carga/descarga.

A partir de la capacitancia de la celda, se puede determinar la capacitancia específica del electrodo, es decir la capacitancia del electrodo referida a su masa. Para una celda de 3 electrodos puede aplicarse la ecuación (3.57).

$$C_e = \frac{C}{m} \quad (3.57)$$

Siendo C la capacitancia de la celda, m la masa del electrodo de trabajo en la celda de 3 electrodos.

Se realizaron medidas galvanostáticas a diferentes corrientes para cada una de las muestras preparadas en este trabajo con el fin de analizar el rendimiento, la retención de la capacitancia específica y el ciclo de vida de los dispositivos.

Para determinar el valor de la capacitancia específica del material, eliminando la contribución del aglomerante y del negro de carbono empleados en la tinta, se multiplica el valor de la capacitancia obtenido por un factor de 1.25 (proporción en la que se encuentra el material activo en relación con el resto de los materiales que conforman el electrodo).

Capítulo 4

Caracterización de materias primas

Capítulo 4

Caracterización de materias primas

Durante el desarrollo del trabajo de la tesis doctoral se han empleado distintos materiales carbonosos y óxidos metálicos por distintas razones: estudiar la versatilidad de los métodos de síntesis, y selección del mejor material para ser empleado como material de electrodo.

Uno de los objetivos específicos que se han fijado en la presente Memoria (ver Capítulo 1. Introducción y objetivos) es el estudio de diferentes síntesis para la producción de materiales que puedan ser empleados como electrodos en supercondensadores y que tengan una ventaja competitiva frente a los comerciales. Se conoce que algunos óxidos de metales de transición almacenan energía mediante procesos pseudocapacitivos similares a los de las baterías, pero mostrando una respuesta eléctrica diferente. Además de los carbonos (carbones activos y negro de carbono) y algunos polímeros conductores, es común encontrar óxidos de metales de transición como material de electrodo en supercondensadores. Uno de los más estudiados e interesantes desde el punto de vista electroquímico ha sido el óxido de rutenio, RuO_2 , que presenta capacitancias de hasta 760 F/g en electrolitos ácidos.¹⁶⁴ Sin embargo, su elevado precio, toxicidad y la necesidad de emplear un electrolito ácido corrosivo han llevado a la búsqueda de otros óxidos metálicos que puedan reemplazarlo. Los óxidos de manganeso son una opción adecuada debido a su abundancia, bajo coste y aceptación en el mercado.¹⁶⁵ Aunque la capacitancia teórica de este material es de 1,370 F/g cuando el ion Mn^{4+} se transforma por oxidación a Mn^{3+} ,¹⁶⁶ las capacitancias prácticas que se han conseguido en distintas investigaciones empleando procesos de síntesis tradicionales, no superan los 200 F/g.^{167,168} Sin embargo, este óxido presenta una desventaja principal: baja conductividad eléctrica. Para poder ser empleado como material de electrodo es necesario depositar dicho material sobre un soporte de carbono con buena conductividad eléctrica. Este material se ha preparado habitualmente por métodos químicos, a partir de la reducción de permanganato potásico KMnO_4 , o por métodos electroquímicos a partir de varios precursores como nitratos, cloruros o sulfatos de manganeso.

Por otro lado, el óxido de zinc, ZnO es un semiconductor que tiene un gran número de aplicaciones en distintos sectores: celdas solares, catálisis, sensores de gases, etc. Sin embargo, las nanopartículas de este material son poco abundantes y se caracterizan por exhibir bajas capacitancias y reversibilidades en los procesos de carga/descarga. Por ello, resulta interesante integrarlo en matrices carbonosas con el fin de poder mejorar su capacitancia y conductividad.¹⁶⁹

En este apartado se realizará una caracterización completa de los materiales empleados como materias primas en las diferentes síntesis (Figura 4.1).

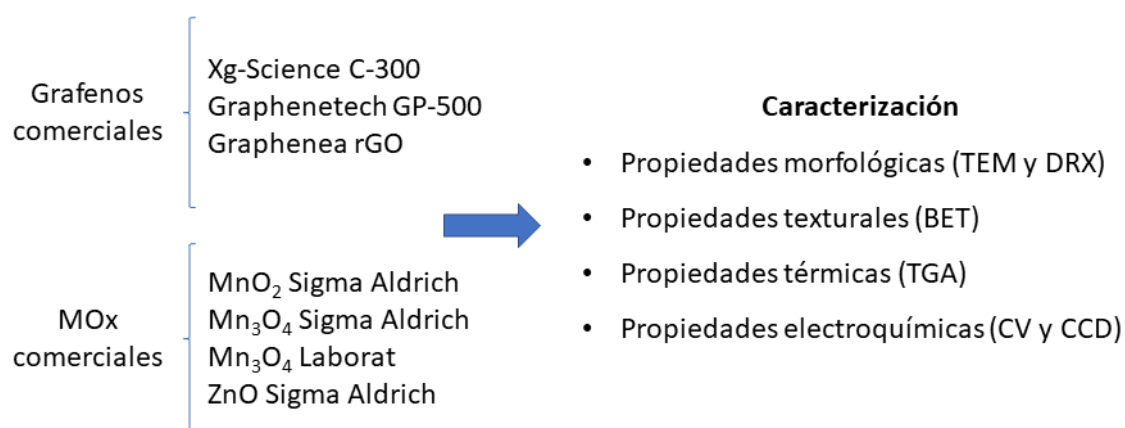


Figura 4.1. Resumen esquemático del Capítulo 4.

4.1. Bases carbonosas

Como se mencionó en el Capítulo 2. Estado del arte, entre los materiales más empleados como electrodos en supercondensadores se encuentran los materiales carbonosos, por sus elevadas áreas superficiales y altas conductividades eléctricas. En los últimos años se está realizando una gran investigación para dotar a estos materiales de mejores prestaciones para cubrir la creciente demanda de almacenamiento de energía impuesta.

En las diferentes síntesis de este trabajo de investigación se han empleado tres bases carbonosas: nanoplatelets de grafeno de dos fabricantes (GrapheneTech GP-500 y XG Sciences C-300) y óxido de grafeno reducido (rGO). Por diferentes técnicas se han caracterizado dichos materiales y determinado su morfología, química superficial, así como propiedades electroquímicas.

4.1.1. Grafeno: GP-500 GrapheneTech

El grafeno GP-500 fue producido por la empresa GrapheneTech por exfoliación mecánica/térmica de grafito sintético.¹⁷⁰ El material, así obtenido presentaba forma de polvo oscuro. Estaba constituido por nanoplaquetas de carbono (6-7 capas) con un espesor de 40-300 nm.¹⁷¹

La microestructura del grafeno fue estudiada por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 4.2 se observa que el material presentaba varias láminas de diferente tamaño, de tamaños en torno a 100 nm.¹⁷²

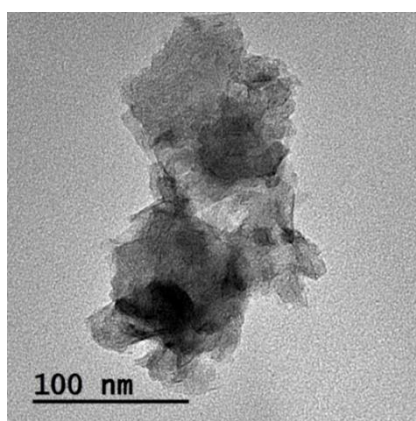


Figura 4.2. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del grafeno GP-500.

Caracterización textural del grafeno GP-500

La caracterización textural se llevó a cabo mediante el estudio de isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (ver Capítulo 3: Descripción experimental). Esta técnica permite conocer no sólo la superficie específica del material, sino también la distribución del tamaño de poro y el volumen de microporos y mesoporos. La isoterma de adsorción/desorción de N_2 obtenidas para el grafeno GP-500 se muestra en la Figura 4.3.

De acuerdo con la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller),¹⁷³ la forma de la isoterma permite obtener información cualitativa sobre la porosidad de los materiales. La curva se caracteriza por una rápida y pequeña adsorción de gas a presiones relativamente bajas. La adsorción mayoritaria de N_2 tiene lugar a altas presiones relativas, a partir de 0.5-0.6. En vista a estos resultados, puede indicarse que la isoterma es de tipo IV, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis, característica de poros tipo cuello de botella. La aparición del ciclo de histéresis se debe

a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.¹⁷⁴

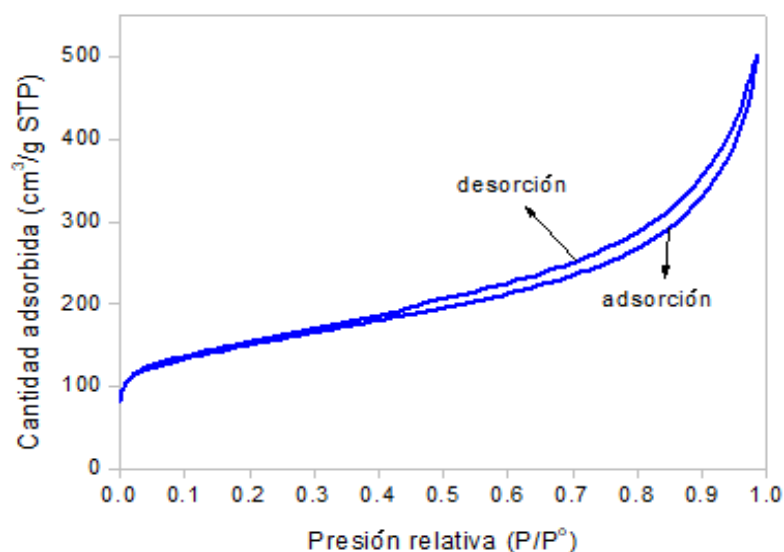


Figura 4.3. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ del grafeno GP-500.

A partir de la curva se determinaron diferentes parámetros texturales: el área específica se calculó a partir del método BET (Brunauer, Emmett y Teller), y corresponde con un valor de 525.7 m²/g. De esta superficie, 54.4 m²/g se corresponden con microporos.¹⁷⁵

Estabilidad térmica del grafeno GP-500

Para determinar la estabilidad térmica en aire, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) en aire (10 K/min). Los resultados se ilustran en la Figura 4.4. El TGA muestra una pérdida de peso del 1%, a temperaturas menores de 200°C, que corresponde con la eliminación del agua adsorbida por el carbono.

La combustión de este material tiene lugar en una única etapa entre 350°C y 700°C aproximadamente. A esta temperatura prácticamente todo el material de carbono se ha quemado, y el 3% restante corresponde a residuos presentes en el material de partida.

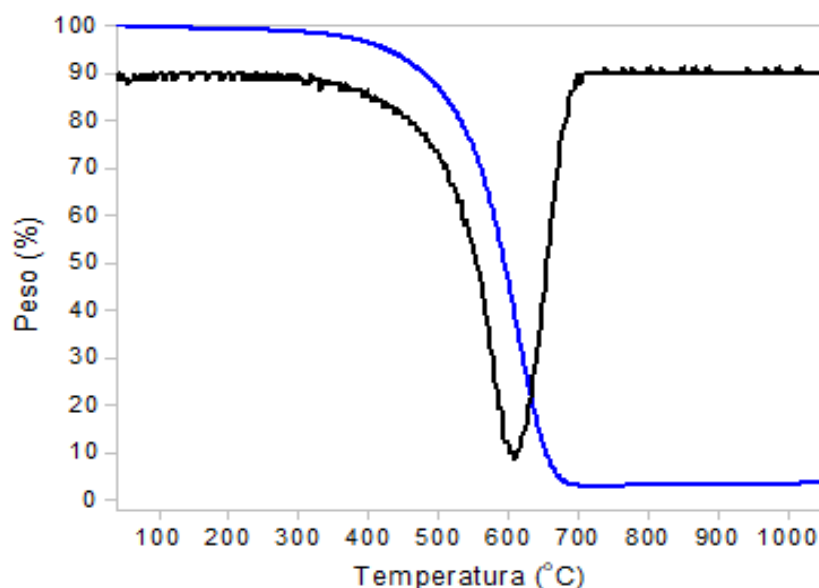


Figura 4.4. Análisis termogravimétrico del grafeno GP-500.

La derivada de la pérdida de peso muestra un único pico a 600°C que indica la temperatura a la que la descomposición térmica alcanza su máxima velocidad y confirma que la combustión sucede en una etapa única.¹⁷⁶

Estudio de la composición por difracción de rayos X (DRX) del grafeno GP-500

Con el fin de determinar la estructura del grafeno GP-500 la muestra se analizó por difracción de rayos X. En la Figura 4.5 se recoge el diagrama de difracción de rayos X correspondiente.

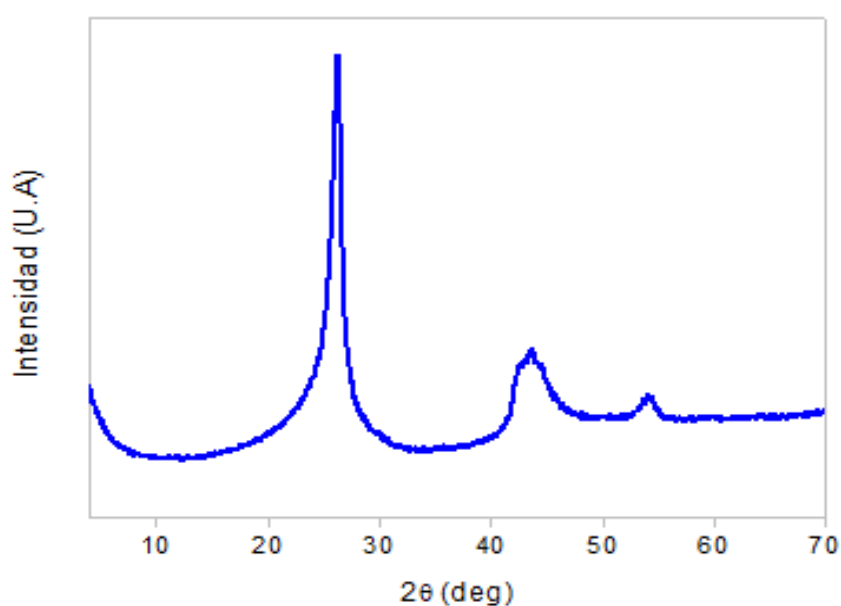


Figura 4.5. Difracción de rayos X del grafeno GP-500.

Los DRX de la Figura 4.5 muestran la presencia de un pico agudo en torno a 26° , correspondiente al plano (002) del grafito. Este pico intenso puede asociarse al empaquetamiento de las láminas del material, asemejándose a grafito.^{177,178}

El patrón DRX es muy similar al del grafito natural, con otros picos localizados a 44.3° y 54.5° correspondientes a los planos gráfiticos (101) y (004) respectivamente.^{179,180} La presencia de estas señales en el grafeno GP-500 indica que es un material alejado de estar formado por una única lámina.

Medidas de voltametría cíclica del grafeno GP-500

La respuesta electroquímica del material de electrodo formado por el grafeno GP-500, se ha estudiado en presencia del electrolito básico KOH 1 M. Las medidas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos utilizando un hilo de platino como contraelectrodo y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Para futuras conclusiones también se ha realizado un estudio de este material en el electrolito neutro Na_2SO_4 1 M.

En la Figura 4.6 se muestra la voltametría cíclica del GP-500 en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

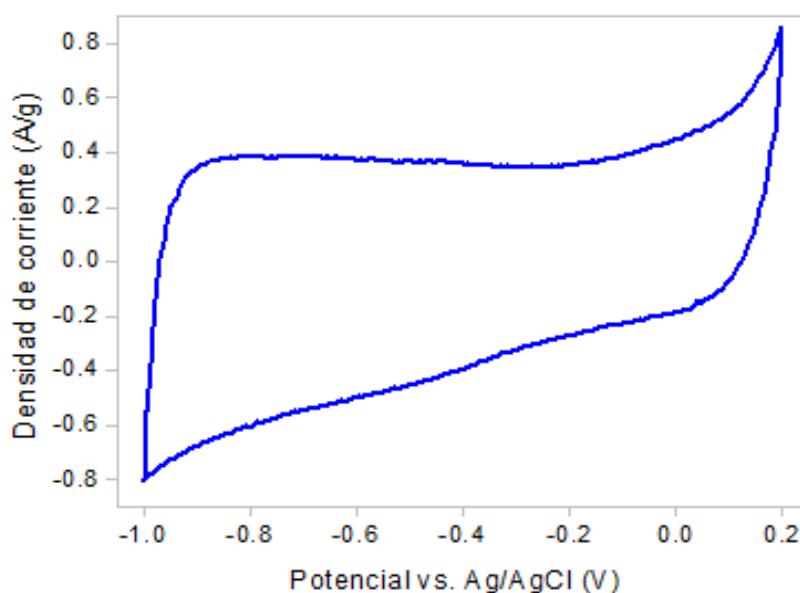


Figura 4.6. Voltametría cíclica del GP-500 en KOH 1 M a 5 mV/s.

La curva mostrada presenta una forma rectangular,¹⁸¹ lo que está de acuerdo con una contribución exclusiva de doble capa a la capacitancia. Es mayoritariamente simétrica y lineal. Sin embargo, entre los potenciales -0.6 y -0.4 se observa un pequeño

hombro, que puede corresponderse a un comportamiento pseudocapacitivo, indicando la presencia de algún grupo funcional susceptible de experimentar procesos redox. También puede apreciarse que el área de la curva se estrecha ligeramente cuando se aplican potenciales positivos, consecuencia de la saturación de los poros del material.¹⁸²

La ventana de potencial aplicada al material fue de 1.2 V, el valor máximo que puede emplearse cuando se utiliza un electrolito acuoso para medir las propiedades electroquímicas, ya que, a partir de este valor, se produciría la electrolisis del agua.

Medidas galvanostáticas de carga/descarga del grafeno GP-500

En la Figura 4.7 se recoge, a modo de ejemplo, el perfil del segundo ciclo de carga y descarga del electrodo grafeno GP-500 en KOH 1 M, a una densidad de corriente de 1 A/g.

En el electrolito empleado, los perfiles de carga/descarga presentan un comportamiento lineal con una leve distorsión en la descarga que comienza a un potencial de -0.4 V, que se corresponde con el hombro observado en la voltametría cíclica. El perfil presenta una curva simétrica: el tiempo de carga es igual al tiempo de descarga, indicando que el material presenta una alta eficiencia culómbica.

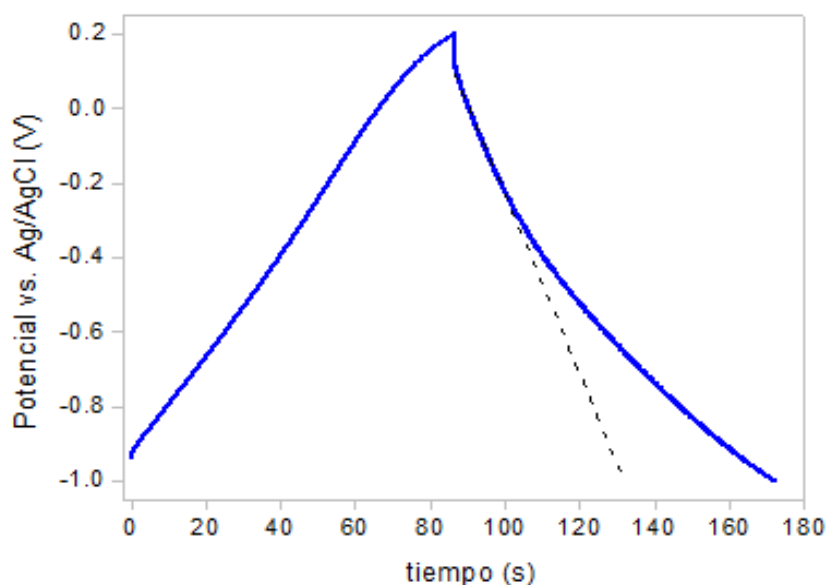


Figura 4.7. Curva de carga/descarga del electrodo grafeno GP-500 en KOH 1 M a 1 A/g entre -1 y 0.2 V.

La capacitancia específica (C_e) del material activo del electrodo se obtuvo de la pendiente de la descarga del segundo ciclo de carga/descarga atendiendo a las

ecuaciones (3.56) y (3.57) para una densidad de corriente de 1 A/g: 94 F/g en KOH y 52 F/g en Na₂SO₄.

Se ha estudiado también la dependencia de la corriente con las muestras obtenidas. Con el fin de estudiar la retención de la capacitancia, se realizaron ciclos de carga/descarga a distintas velocidades de corriente en KOH 1 M. La capacitancia específica fue calculada a partir de la descarga del segundo ciclo (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Variación de la capacitancia específica (C_e) del electrodo de grafeno GP-500 con la densidad de corriente aplicada.

Densidad de corriente (A/g)	C_e (F/g)
1	94
2	85
5	73

El tiempo de carga/descarga, así como el valor de capacitancia del material disminuye al aumentar la densidad de corriente. Esta caída se relaciona con la resistencia de la celda (ESR) y con la resistencia eléctrica del material. Una alta retención de la capacitancia al variar la densidad de corriente indica una baja resistencia de la celda.¹⁸³

El resultado de la tabla establece que, tanto la carga como la descarga del electrodo son más rápidas al aumentar las intensidades correspondientes. Algunos autores afirman que la dependencia de la capacitancia con la densidad de corriente se debe a la estructura porosa del material activo.^{181,184,185} Además ha sido reportado que a bajas velocidades de barrido, los iones del electrolito acuoso tienen suficiente tiempo para difundir a través de los poros de menor tamaño, y a través de la estructura del material, lo que suele traducirse en un aumento significativo de los valores de capacitancia. Por el contrario, a velocidades de barrido altas (altas densidades de corriente), los iones disponen de mucho menos tiempo para difundir en estos poros, con lo que la fracción de superficie accesible se reduce, provocando una disminución en los valores de capacitancia.¹⁸⁶

Los materiales de los electrodos de los supercondensadores se caracterizan por tener un tiempo de vida mayor a 100,000 ciclos. Por ello, es importante determinar la capacitancia de los materiales sintetizados a diferentes ciclos de carga/descarga.

En la Figura 4.8, se representa la capacitancia específica a 1 A/g en KOH 1 M del grafeno GP-500 frente al número de ciclos de carga y descarga aplicados.

La capacitancia del material carbonoso se mantiene estable en 94 F/g durante los 500 ciclos de carga/descarga estudiados. Las reacciones de pseudocapacitancia generadas por la presencia de los grupos funcionales que pueda presentar el carbón son despreciables frente a las reacciones capacitivas derivadas de la formación de la doble capa electroquímica.

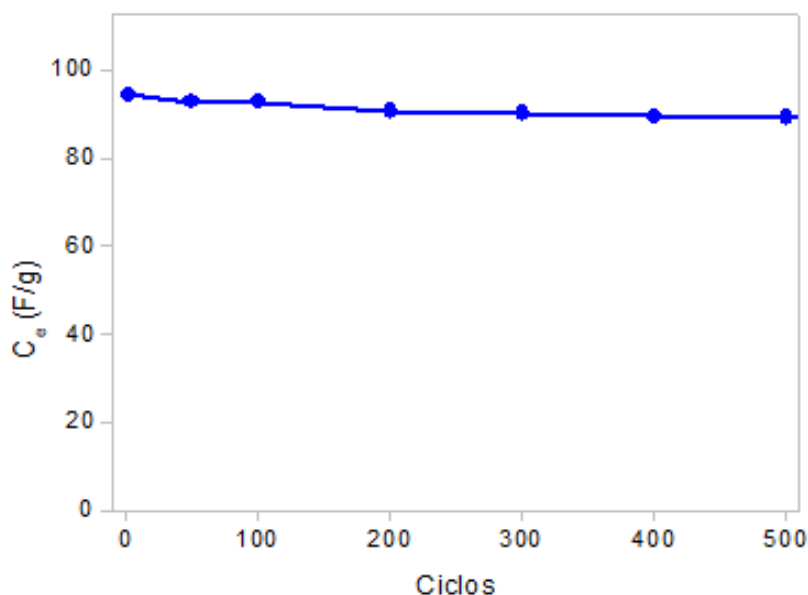


Figura 4.8. Evolución de la capacitancia del grafeno GP-500 con los ciclos de carga y descarga.

4.1.2. Grafeno: XG-Sciences C-300

El grafeno C-300 fue obtenido de la empresa XG-Sciences. El aspecto visual del material era, al igual que el grafeno GP-500, un polvo oscuro formado por nanopartículas constituidas de láminas de grafeno apiladas en forma de plaquetas con diámetros de partícula menores de 2 μm y espesores de pocos nanómetros (1-20 nm).¹⁸⁷

La morfología del grafeno fue estudiada por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 4.9 se muestra el material adquirido. Como puede observarse, existían zonas más oscuras donde convergían varias láminas apiladas de material que le conferían distintos espesores.

Las láminas de grafeno de la muestra presentan dimensiones cercanas a los 500 nm.

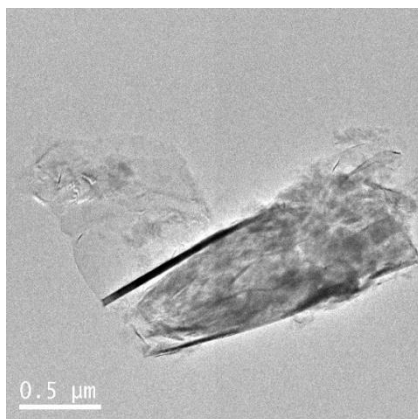


Figura 4.9. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del grafeno C-300.

Caracterización textural del grafeno C-300

La isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K obtenida para el grafeno C-300 se muestra en la Figura 4.10.

La curva muestra que la adsorción mayoritaria de N_2 se produce a presiones relativas elevadas. Por su ciclo de histéresis puede establecerse como de tipo IV.¹⁷⁴

A partir de la curva y por el método BET, se ha calculado la superficie específica del material, 281 m^2/g , de donde 113 m^2/g se corresponden con microporos.

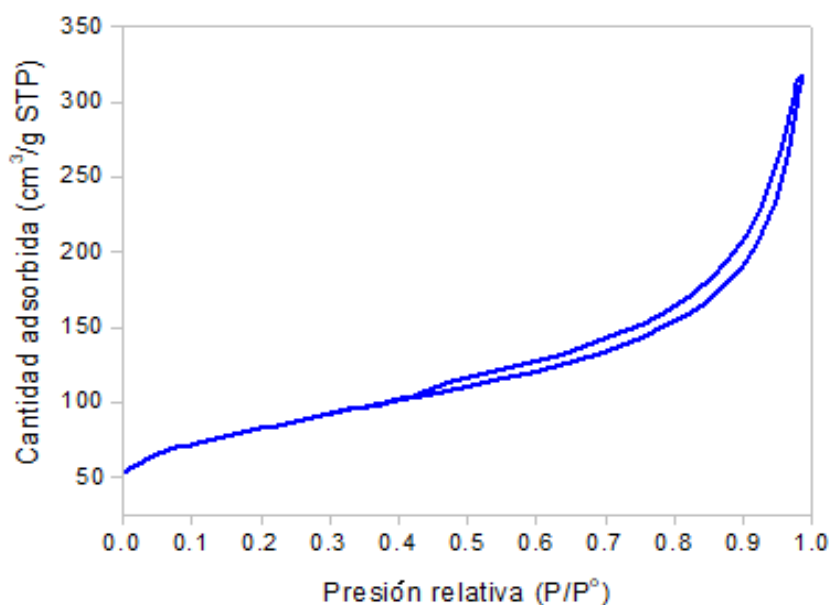


Figura 4.10. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 del grafeno C-300.

Estabilidad térmica del grafeno C-300

El análisis termogravimétrico se realizó para estudiar la estabilidad térmica del material en aire (10 K/min). Los resultados se muestran en la Figura 4.11.

Este grafeno tiene un contenido bajo de agua, de alrededor del 0.5% (una pérdida de peso a temperaturas menores de 200°C) y es estable hasta los 400°C donde comienza la pérdida de peso que alcanza un valor del 98% a 780°C. Todo el material carbonoso se ha descompuesto a dicha temperatura.

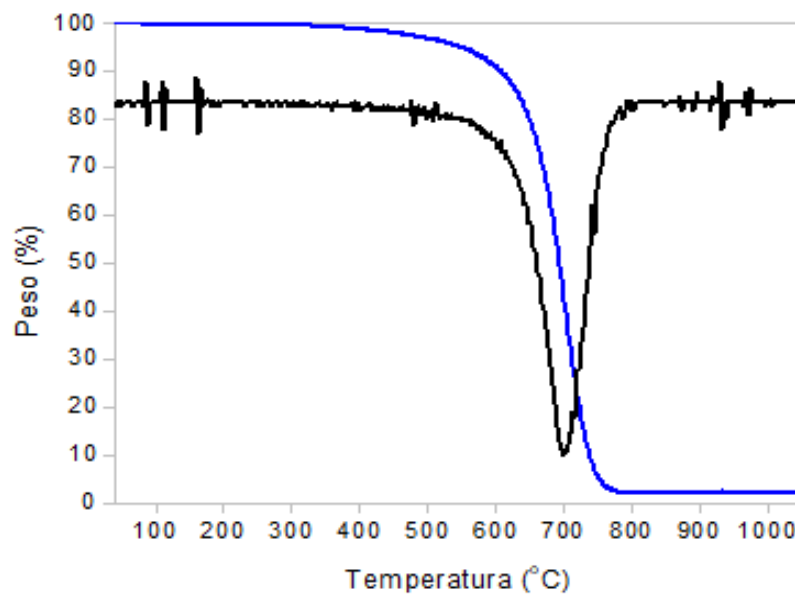


Figura 4.11. Análisis termogravimétrico del grafeno C-300.

En el crisol queda un 2% de material remanente que corresponde a impurezas. La velocidad máxima de descomposición se alcanza alrededor de los 700°C, como puede observarse en la derivada.

Estudio de la composición por difracción de rayos X del grafeno C-300

El espectro de difracción de rayos X de la muestra grafeno C-300 se realizó para determinar su composición cristalina (Figura 4.12).

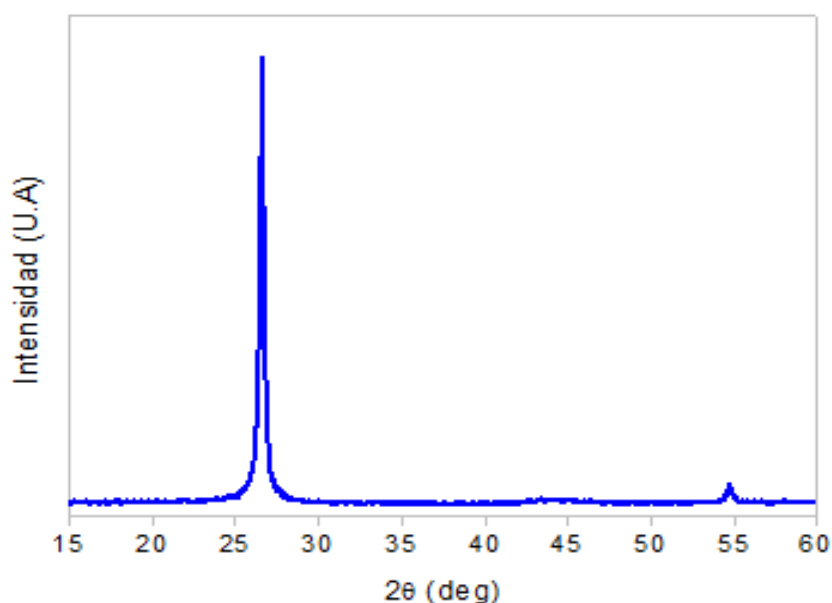


Figura 4.12. Difracción de rayos X del grafeno C-300.

En el análisis destaca la presencia de un pico intenso en torno a $2\theta = 26^\circ$, correspondiente al plano (002) del grafito. Este pico es indicativo del apilamiento de las láminas del material, como ocurría con el grafeno GP-500. También es posible apreciar en el difractograma la presencia de un pico mucho menos intenso cerca de $2\theta = 55^\circ$ correspondiente a su vez, con el grafito.

Medidas de voltametría cíclica del grafeno C-300

La Figura 4.13 muestra la curva CV de la muestra grafeno C-300 realizada en un electrolito acuoso de KOH 1 M para una velocidad de barrido de 5 mV/s, medida en una celda de tres electrodos. El material también se estudió en un electrolito acuoso neutro Na_2SO_4 para futuras comparaciones.

Se observa que la forma rectangular típica de los supercondensadores de doble capa se encuentra ligeramente distorsionada. La distorsión consiste en una ligera disminución progresiva de la intensidad capacitiva hacia potenciales positivos, lo que indica una reducción de la carga como consecuencia de un menor número de iones que se electroadsorben, es decir, en estos potenciales aumentan los impedimentos hacia la formación de la doble capa.¹⁸² Entre -0.6 y -0.4 V puede observarse un pequeño hombro, similar al que se encontró en el grafeno GP-500 pudiendo ser indicativo de la presencia de algún grupo funcional en el material. La ventana de potencial aplicada al material fue de 1.2 V.

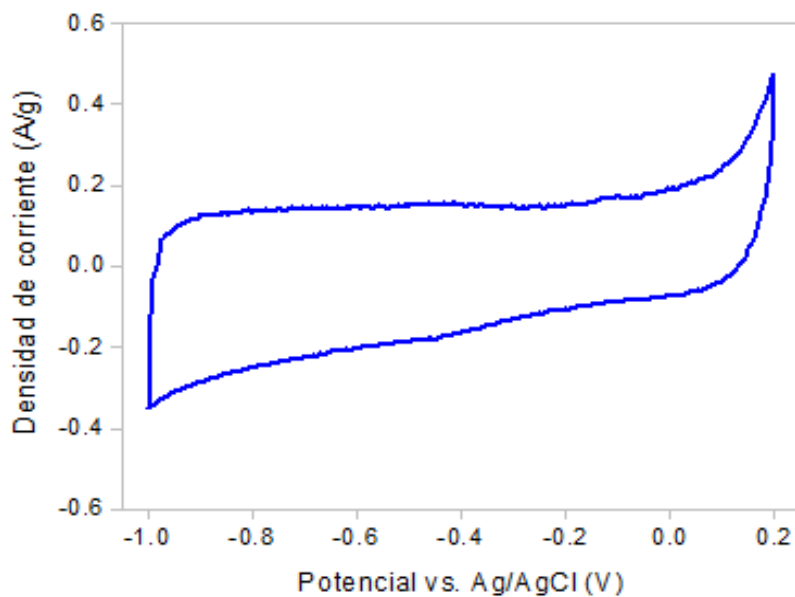


Figura 4.13. Voltametría cíclica del grafeno C-300 en KOH 1 M a 5 mV/s.

Medidas galvanostáticas de carga/descarga del grafeno C-300

Se realizaron mediciones galvanostáticas de carga/descarga en el material (Figura 4.14) para monitorizar el comportamiento de almacenamiento de energía de la muestra como electrodo de un supercondensador.

En el electrolito empleado, al igual que ocurría con el grafeno GP-500, los perfiles de carga/descarga presentan un comportamiento lineal, con un pequeño cambio de pendiente en -0.4 V.

Las medidas galvanostáticas permitieron determinar la capacitancia de la celda, y a partir de ésta, se estimó la capacitancia específica del material activo del electrodo: 34 F/g en el electrolito KOH 1 M y 24.6 F/g en el caso de emplear Na_2SO_4 electrolito.

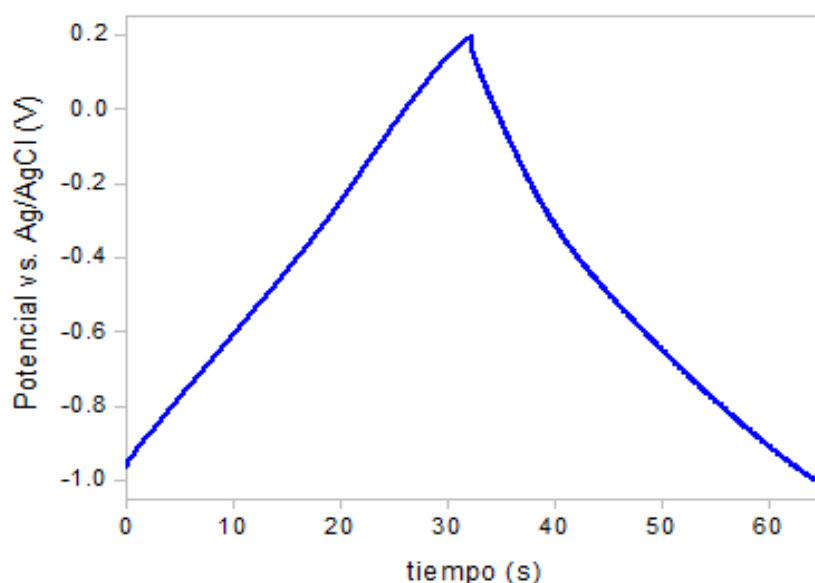


Figura 4.14. Curva de carga/descarga del electrodo grafeno C-300 en KOH 1 M a 1 A/g entre -1 y 0.2 V.

Con el fin de determinar los efectos de la densidad de corriente sobre los valores de capacitancia del material, se realizaron estudios en el electrolito KOH 1 M (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Variación de la capacitancia específica del electrodo de grafeno C-300 con la densidad de corriente aplicada.

Densidad de corriente (A/g)	C _e (F/g)
1	34
2	32
5	29

En este caso, un aumento en la densidad de corriente apenas afecta a los valores de capacitancia específica del material, indicando que el grafeno C-300 parece poseer una menor resistencia eléctrica que el GP-500. Para poder confirmar estos resultados, sería necesario realizar estudios de conductividad eléctrica o de impedancia electroquímica.

Además, en la Figura 4.15, se evaluó la retención de la capacitancia específica del electrodo de grafeno C-300 con los ciclos de carga/descarga en el electrolito básico KOH 1 M a 1 A/g.

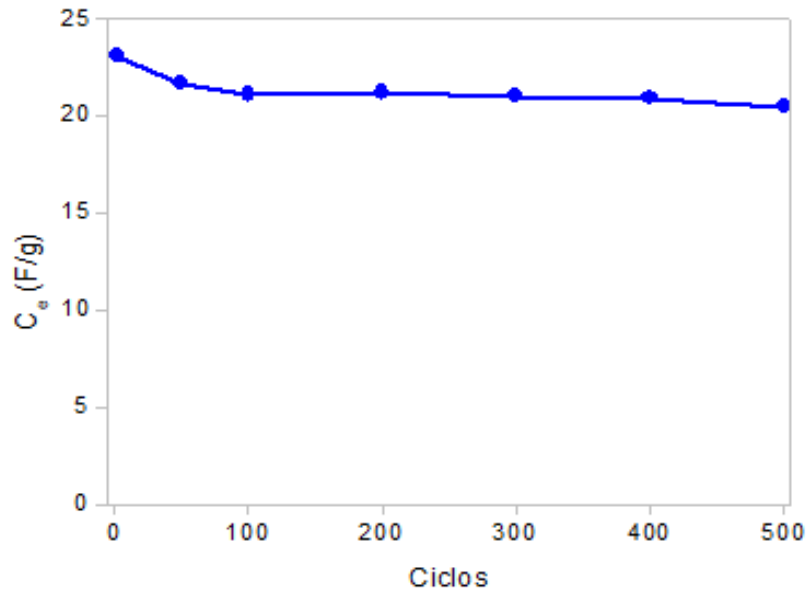


Figura 4.15. Evolución de la capacitancia del material C-300 con los ciclos de carga y descarga.

El valor de capacitancia específica del electrodo conformado por grafeno C-300 sufre una pequeña disminución, del 9%, en los primeros ciclos para después estabilizarse en 30 F/g al final de los 500 ciclos de carga/descarga estudiados.

4.1.3. Grafeno: óxido de grafeno reducido de Graphenea

El óxido de grafeno reducido rGO, polvo oscuro, fue producido por la empresa Graphenea a partir de la reducción química de un óxido de grafeno.¹⁸⁸

La morfología del material se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 4.16).

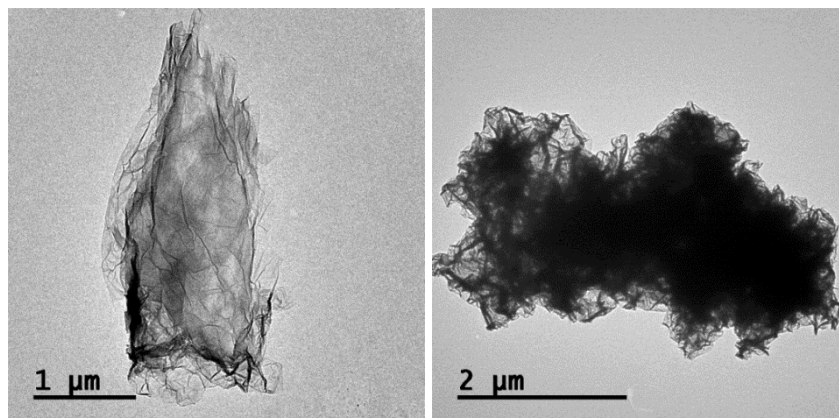


Figura 4.16. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del rGO.

Este material carbonoso era heterogéneo. Por lo general, presentaba un número de láminas menor a los grafenos estudiados anteriormente, pero según la zona de la muestra observada, este número de capas variaba.

Caracterización textural del rGO

Mediante el análisis de isoterma de adsorción y el modelo BET se estudió la porosidad de las láminas del óxido de grafeno reducido y se obtuvo una estimación del área superficial del material. Este ensayo (Figura 4.17) se realizó, como en los casos anteriores, mediante isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.

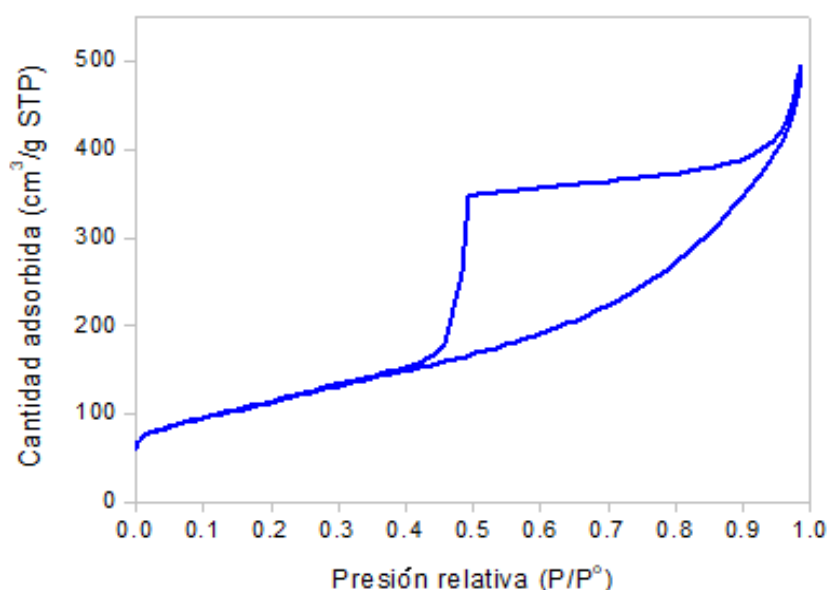


Figura 4.17. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 del rGO.

Tal y como se refleja en la Figura 4.17, la adsorción de N_2 tiene lugar principalmente a altas presiones relativas, a partir de 0.4. La isoterma es de tipo IV¹⁷⁴ con un marcado ciclo de histéresis a presiones relativas elevadas. El ciclo de histéresis es continuo y cerrado cuando la presión relativa alcanza el valor de 0.4.

El óxido de grafeno reducido presenta un área BET, calculada a partir de los datos de la isoterma, de $413 \text{ m}^2/\text{g}$, con una superficie correspondiente a microporos nula.

Estabilidad térmica del rGO

El comportamiento térmico del óxido de grafeno reducido se representa en la Figura 4.18.

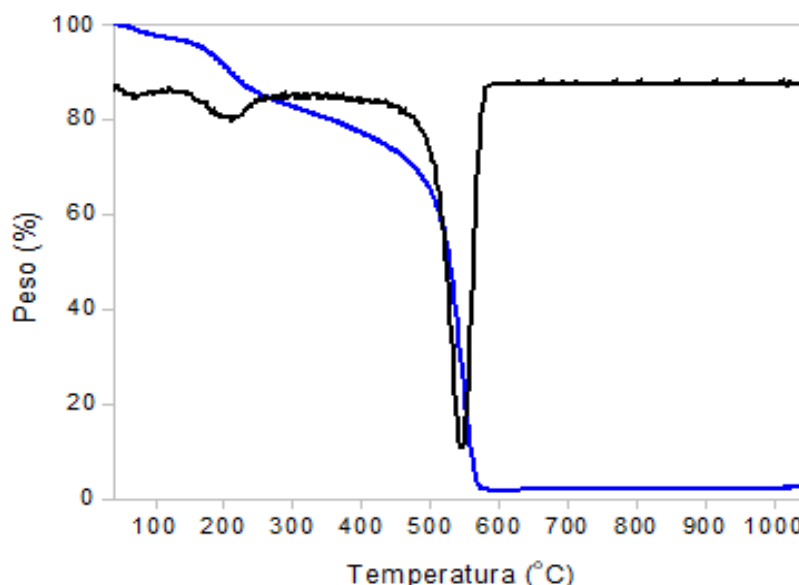


Figura 4.18. Análisis termogravimétrico del óxido de grafeno reducido.

En el perfil de pérdida de peso en atmósfera oxidante se pueden apreciar varias etapas de descomposición termo-oxidativa: una primera pérdida hasta aproximadamente 100°C, asociada a la eliminación de la humedad presente en el material, una segunda etapa cuya velocidad máxima está centrada en 200°C, correspondiente a la descomposición de los grupos de oxidación presentes en el óxido de grafeno reducido (ruptura enlaces C-O),¹⁸⁹ en la que se elimina un 10% del peso, y por último, la etapa principal entre 240 y 580°C. En esta etapa se volatiliza un 86% de la muestra, que corresponde a la combustión del esqueleto carbonoso.

Estudio de la composición por difracción de rayos X del rGO

Los patrones de difracción de rayos X del rGO se muestra en la Figura 4.19.

Se observa el pico característico de este tipo de materiales a $2\theta = 24.7^\circ$ en lugar de a $2\theta = 26^\circ$. Este pico está ligeramente desplazado respecto al grafito o grafenos estudiados, debido a que presenta algunos grupos funcionales oxigenados, que pese a haberse reducido aumentan el espacio interlamilar.¹⁹⁰ En este difractograma también es posible apreciar el pico asociado al plano (101) a $2\theta = 44^\circ$.

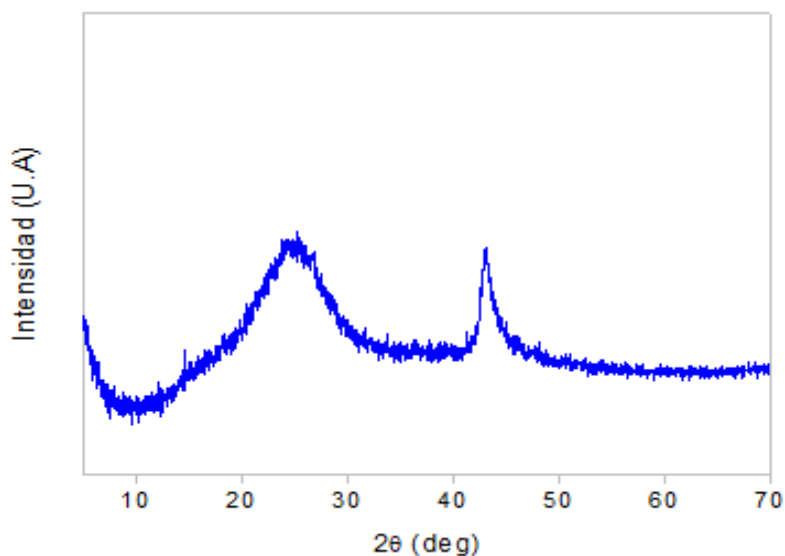


Figura 4.19. Difractograma de la muestra Graphenea rGO.

Medidas de voltametría cíclica del rGO

Antes de realizar las medidas galvanostáticas del óxido de grafeno reducido, se realizaron estudios de voltametrías cíclicas con el fin de determinar el rango de voltaje más apropiado para el material durante los ensayos electroquímicos, empleando ventanas de voltaje de 1.2 V. Como en los casos anteriores, se representa la voltametría cíclica (Figura 4.20) obtenida a una velocidad de barrido de 5 mV/s en KOH 1 M. Además de determinar la ventana de potencial de trabajo óptima, con estas medidas se puede observar los posibles picos y desviaciones de la idealidad que permitan identificar comportamiento pseudocapacitivo del material.

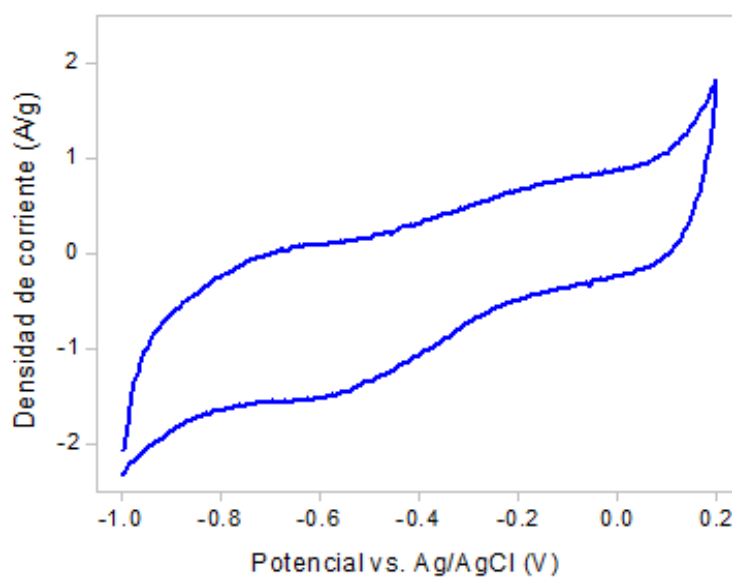


Figura 4.20. Voltametría cíclica del rGO en KOH 1 M a 5 mV/s.

En la Figura 4.20 puede apreciarse una componente capacitiva (trazo rectangular asociado a la formación de la doble capa electroquímica en materiales de carbono) con algunos hombros en torno a -0.5 V en la etapa de reducción y en -0.1 V en la zona oxidación. Estas alteraciones son producto de la contribución de grupos funcionales oxigenados que presenta el material, generando procesos pseudocapacitivos. Además, los grupos funcionales provocan que la resistencia del material carbonoso al paso de la corriente eléctrica sea mayor en comparación con un grafeno sin grupos funcionales, provocando que la curva presente una ligera inclinación.¹⁹¹

Medidas galvanostáticas de carga/descarga del rGO

En la Figura 4.21 se representa la carga y descarga del material de Graphenea cuando se emplea como electrodo en un electrolito acuoso de KOH 1 M bajo una densidad de corriente de 1 A/g.

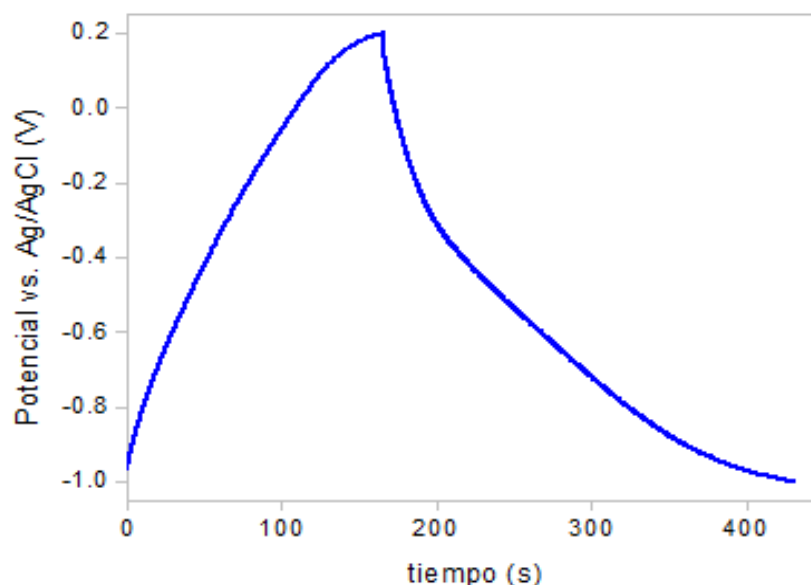


Figura 4.21. Ciclo de carga/descarga del óxido de grafeno reducido.

La descarga del material se aleja de la linealidad, presentando varios cambios de pendiente que se atribuyen a la presencia de grupos funcionales. Estos cambios de pendiente coinciden con los hombros observados en las voltametrías cíclicas de la Figura 4.20. La capacitancia específica del electrodo se estimó a partir de la pendiente de la curva de descarga: 285 F/g.

La evolución de la capacitancia específica con la densidad de corriente se recoge en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente aplicada para el rGO.

Densidad de corriente (A/g)	C _e (F/g)
1	285
2	180
5	147

La capacitancia específica del material disminuye significativamente al aumentar la densidad de corriente aplicada. La caída de la capacitancia es consecuencia de la resistencia interna de la celda. La presencia de oxígenos residuales en la muestra provoca un descenso en la conductividad del material. Además, durante los procesos de carga/descarga, puede darse el proceso de liberación de estos grupos funcionales, generando defectos en el material y pérdida de continuidad de la red del grafeno afectando también a la conductividad.¹⁹²

Por último, se ha calculado la retención de la capacitancia del material rGO con los ciclos de carga/descarga a densidades de corriente de 1 A/g en el mismo electrolito acuoso (Figura 4.22).

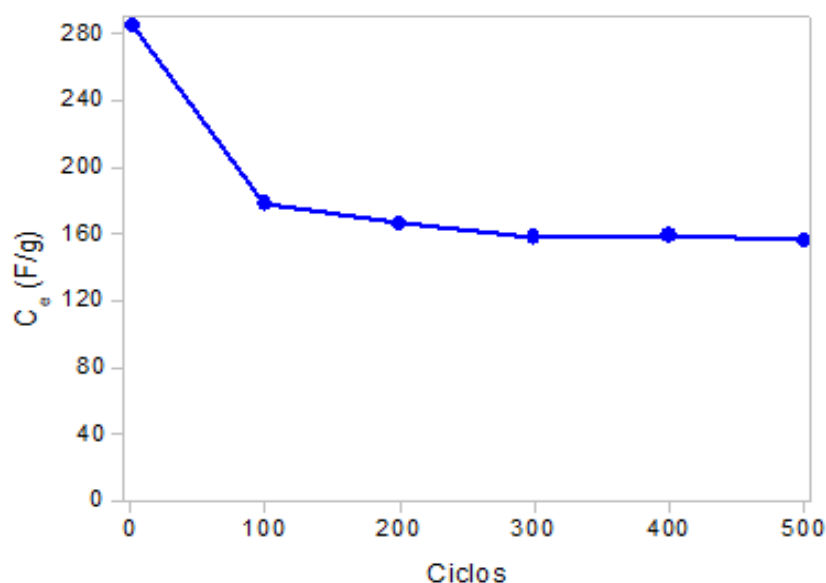


Figura 4.22. Evolución de la capacitancia del óxido de grafeno reducido con los ciclos de carga y descarga.

Como puede observarse, la capacitancia del material disminuye desde los 285 F/g hasta los 160 F/g en los primeros 200 ciclos. Esta disminución puede atribuirse a la pérdida de los grupos funcionales y por tanto a la pérdida de pseudocapacidad.¹⁹³ A partir de este momento, el material se comporta de forma capacitiva con

cargas/descargas simétricas, y dando reacciones reversibles asociadas a la formación de la doble capa electroquímica.

4.1.4. Comparación de los materiales carbonosos

La finalidad de este apartado es comparar las propiedades más remarcables de los materiales carbonosos empleados como soporte de los compuestos híbridos sintetizados.

Estabilidad térmica

En la Figura 4.23 se representan las curvas de descomposición térmica de los materiales carbonos estudiados como materias primas.

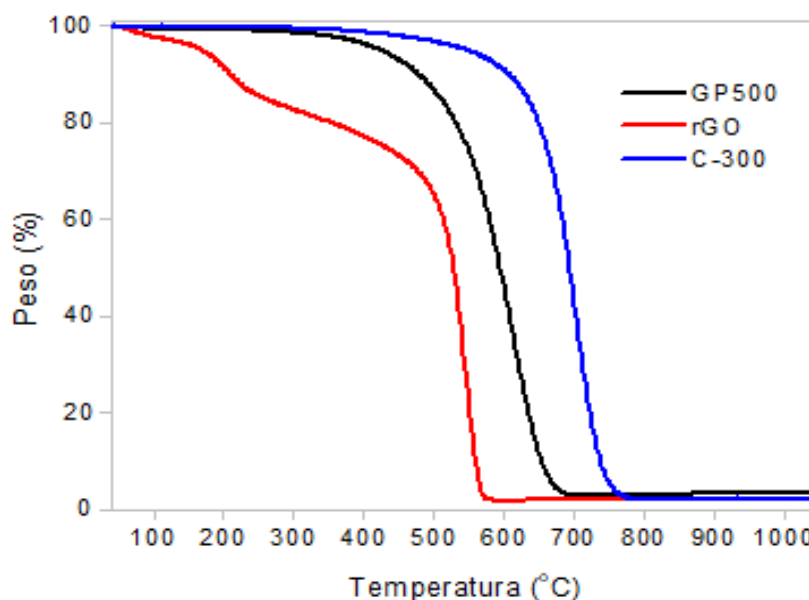


Figura 4.23. Comparación de los termogramas de los materiales carbonosos.

De los materiales estudiados, el óxido de grafeno reducido presenta la menor estabilidad térmica en aire. Su descomposición térmica comienza a una temperatura bastante menor que la de los otros grafenos. La causa es debida a que este material se obtiene oxidando un material gráfico y posteriormente reduciéndolo químicamente, dando lugar a grupos funcionales y defectos que quedan remanentes en el producto final. Es por estos grupos, que la mayor retención de agua y de volátiles se produzca en este material como se observa en la Figura 4.23. Estos grupos también son los primeros grupos que se eliminan cuando se aumenta la temperatura.

Caracterización electroquímica

Los resultados electroquímicos obtenidos para los materiales grafénicos se compararon con valores bibliográficos reportados para otros materiales carbonosos empleados como electrodos enumerados en la Tabla 4.4.

El grafeno C-300 es el material que más se aleja de los valores reportados. La baja capacitancia específica de la muestra puede atribuirse principalmente a la baja superficie específica accesible a los iones del electrolito, lo que reduce la cantidad de zonas disponibles para que se produzca la adsorción/desorción de los iones del electrolito que dan lugar al mecanismo de doble capa típico de los materiales carbonosos. Esta baja capacitancia específica, en comparación con el rGO, también se debe a la falta de grupos funcionales del material que dificulta la humectabilidad del material, resultando en espacios muertos en la muestra.

Tabla 4.4. Comparación de las propiedades electroquímicas de los materiales grafénicos empleados en el trabajo de la tesis doctoral con materiales bibliográficos.

Muestra	Electrolito	C _e (F/g)	Ventana potencial (V)	Régimen de descarga	Referencia
Nanoláminas de rGO	3 M (KOH)	145	1.0	5 mV/s	194
Grafeno poroso 3D	6 M (KOH)	250	1.0	1 A/g	195
rGO	1 M (KOH)	210	1.2	1 A/g	196
GP-500	1 M (KOH)	94	1.2	1 A/g	
C-300	1 M (KOH)	34	0.8	1 A/g	
rGO Graphenea	1 M (KOH)	285	1.2	1 A/g	

El óxido de grafeno reducido en cambio presenta valores muy similares a los bibliográficos, y los mejores resultados de capacitancia específica. La presencia de grupos funcionales le confiere un comportamiento pseudocapacitivo además de la capacitancia de la doble capa. Por otra parte, la creación de estos grupos durante la síntesis del material provoca que las láminas del rGO estén menos apiladas y tengan una mayor distancia de separación, siendo más accesibles a los iones del electrolito.

A pesar de que el grafeno GP-500 es el material con la mayor área superficial, la capacitancia no es la más alta; precisamente por la falta de grupos funcionales que puedan afectar a su interacción con electrolito y a que posiblemente, no toda esa superficie sea accesible a los mismos.

En la Figura 4.24 se representan las capacitancias específicas de los grafenos estudiados en función de la densidad de corriente aplicada en KOH 1 M con el fin de comparar las resistencias eléctricas de los materiales.

Como una posible aproximación, cuando se comparan distintos materiales manteniendo la misma configuración de la celda (electrolito, resistencia, capacitancia específica, geometría de la celda, etc.), puede estimarse que lo único que cambia es el material de electrodo y por tanto es su conductividad eléctrica la que afecta a la resistencia de la celda.

Puede observarse que el óxido de grafeno reducido (rGO) es el material que peor retiene la capacitancia al aumentar la densidad de corriente. Como se ha ido comentando, esto es debido a la presencia de grupos funcionales en el material que hacen que tenga una elevada resistencia al paso de la corriente eléctrica.

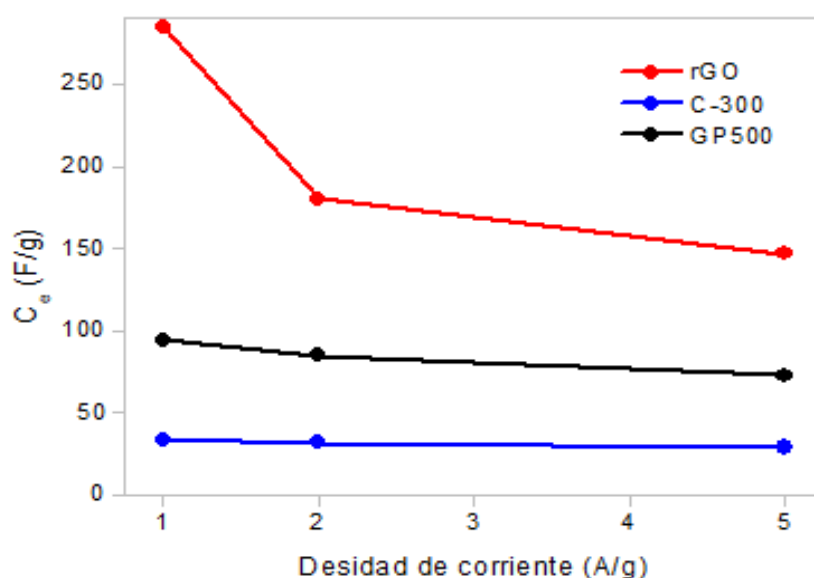


Figura 4.24. Comparación de la evolución de la capacitancia específica en función de la densidad de corriente aplicada de los materiales carbonosos.

De todos los materiales carbonosos estudiados que van a aplicarse en las síntesis llevadas a cabo en este trabajo experimental, el más interesante por su mayor capacitancia electroquímica es el óxido de grafeno reducido. Sin embargo, debido a su inestabilidad causada por los grupos funcionales presentes en su composición, y a su menor conductividad, se ha empleado sólo en una de las síntesis.

En cuanto a los grafenos, el GP-500 presenta mejores propiedades texturales y electroquímicas, que, junto a su menor precio, lo hace un buen candidato para los procesos estudiados.

4.2. Descripción de los óxidos metálicos

Con el objetivo de aumentar la capacitancia de los materiales de carbono previamente descritos, se ha propuesto como objetivo la deposición de distintos óxidos metálicos con pseudocapacidad. A continuación, se expone la caracterización de dichos materiales.

4.2.1. Óxido de zinc, ZnO

El óxido de zinc fue adquirido de la empresa Aldrich. Su apariencia era de polvo blanquecino. La morfología de esta muestra fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 4.25).

El polvo de óxido de zinc estaba constituido por partículas de morfología y tamaños muy variados, comprendidos entre los 50 y 500 nm. Merece la pena destacar que las partículas no se encontraban individualizadas, sino que formaban parte de un aglomerado como se observa en las micrografías.

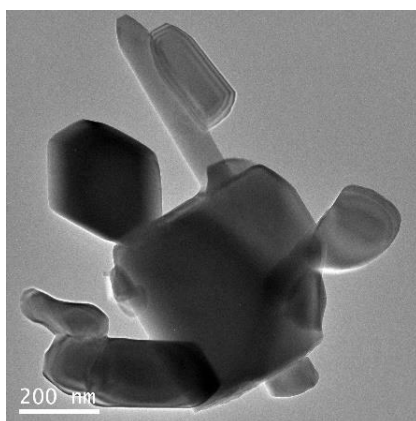


Figura 4.25. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del óxido de zinc comercial.

Sus propiedades texturales se midieron mediante isothermas de adsorción de N_2 y aplicando el método BET, donde se reveló que la superficie específica del material era de $10.6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Estabilidad térmica del ZnO

Con el fin de evaluar la pureza del material, se realizó un análisis termogravimétrico a la muestra. Este ensayo se llevó a cabo en aire. Los resultados se muestran en la Figura 4.26.

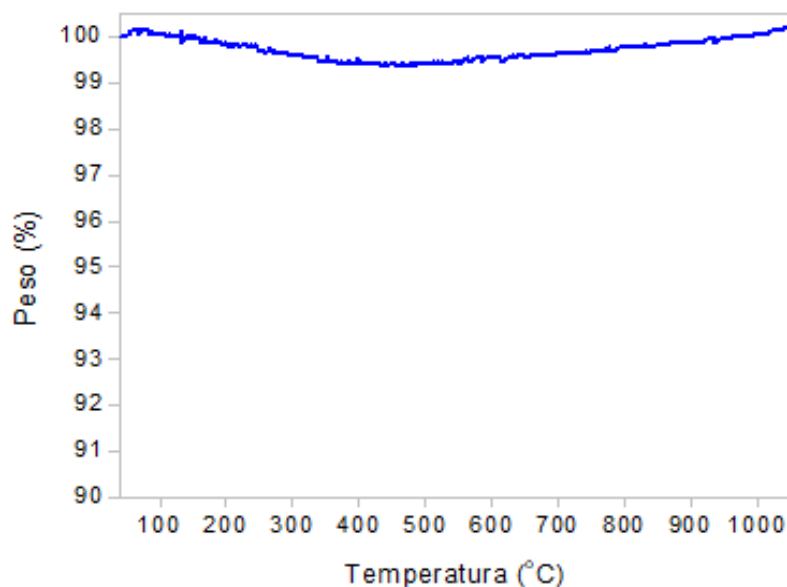


Figura 4.26. Análisis termogravimétrico del óxido de zinc.

El material analizado no mostró ninguna variación de peso en el intervalo examinado, indicativo de la ausencia de compuestos volátiles contaminantes.¹⁹⁷

Estudio de la composición por difracción de rayos X del ZnO

La Figura 4.27 muestra el patrón de difracción de rayos X del óxido de zinc comercial.

El patrón obtenido de DRX de la muestra puede identificarse con la estructura de wurtzita de ZnO (JCPDS No. 36-1451). No se identifica la presencia de picos asociados a otros compuestos, lo que complementa los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico. El óxido adquirido no presenta por tanto impurezas volátiles ni impurezas de otros metales. Los picos están bien resueltos y son agudos, lo que revela la alta cristalinidad de la muestra.

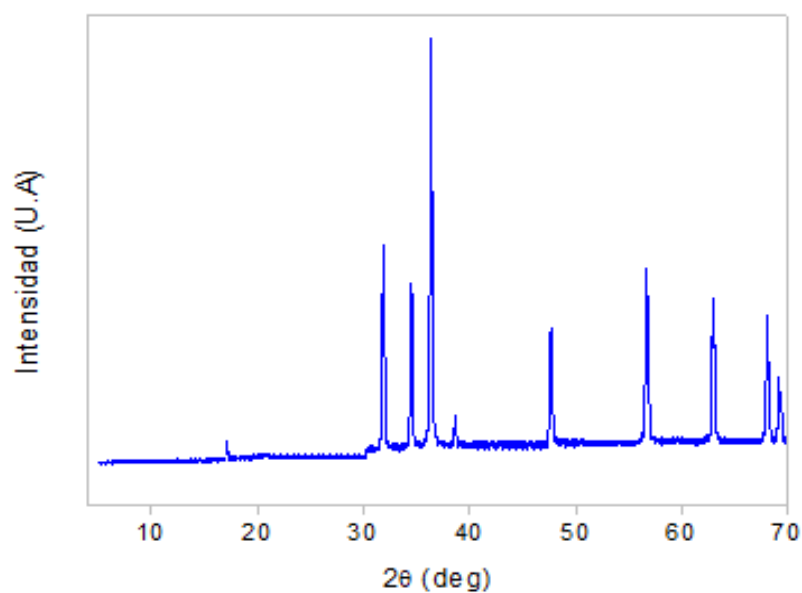


Figura 4.27. Difracción de rayos X del ZnO.

Medidas de voltametría cíclica del ZnO

La Figura 4.28 representa la curva CV de la muestra del ZnO comercial realizada en un electrolito acuoso, KOH 1 M para una velocidad de barrido de 5 mV/s. La ventana de potencial empleada fue de 0.6 V.

La forma del ciclo CV para el electrodo estudiado está cerca de un rectángulo, lo que indica una buena propagación de la carga en toda la superficie del electrodo.

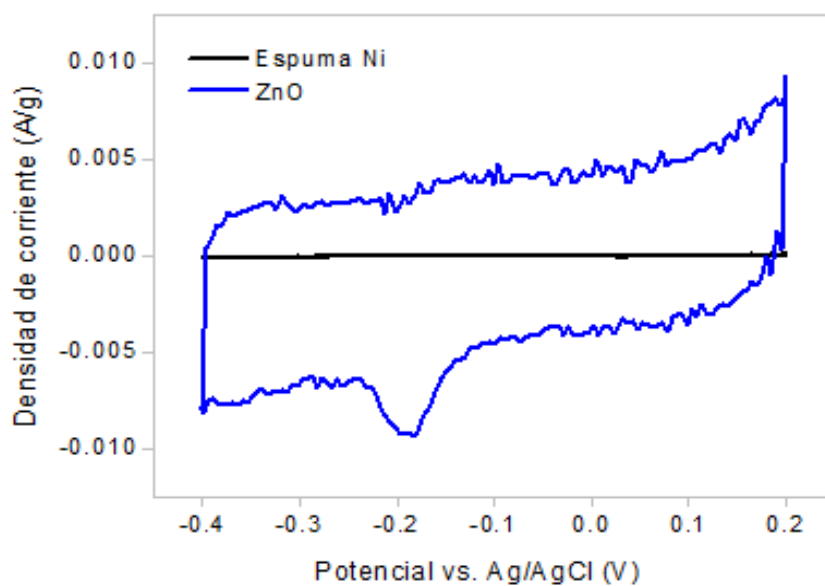


Figura 4.28. Voltametría cíclica del ZnO en KOH 1 M a 5 mV/s.

En la zona de reducción, destaca la presencia de un pico, causado por las reacciones redox del ZnO, que contribuyen a la pseudocapacitancia del electrodo. Estas reacciones están principalmente gobernadas por la intercalación y deintercalación de los iones K^+ del electrolito en el óxido de zinc comercial:¹⁹⁸ $ZnO + K^+ + e^- \rightleftharpoons ZnOK$. Sin embargo, no es posible identificar ningún pico de oxidación en la ventana de voltaje estudiada, lo que indica que las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el material no son reversibles, o las oxidaciones ocurren en otros potenciales diferentes a los estudiados.

El ruido que se aprecia en toda la gráfica se debe a la baja densidad de corriente obtenida.

Medidas galvanostáticas de carga/descarga del ZnO

En la Figura 4.29 se representa la carga y descarga del material comercial cuando se emplea como electrodo en un electrolito acuoso, KOH 1 M bajo una densidad de corriente de 1 A/g.

En este material, tanto la carga como la descarga presentan un comportamiento perfectamente lineal. Estos resultados indican que el material presenta un comportamiento típico de pseudocondensador.

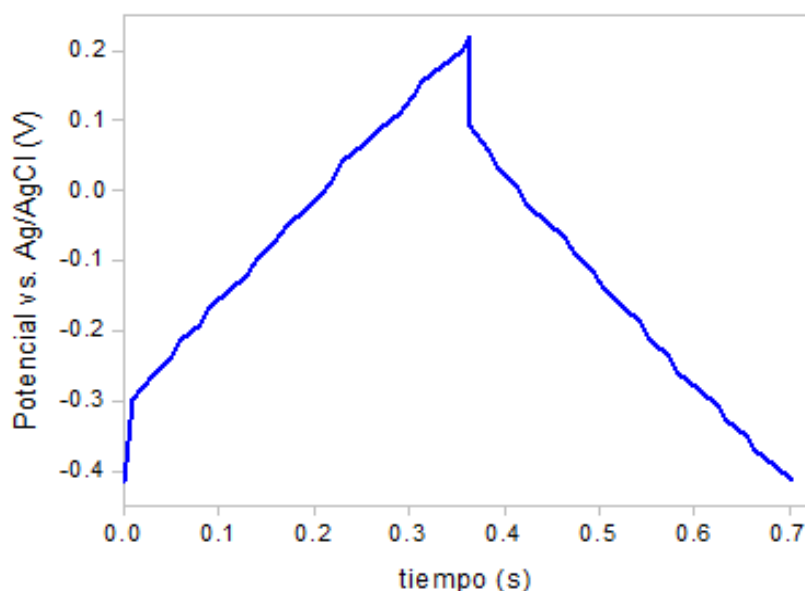


Figura 4.29. Ciclo de carga/descarga del óxido de zinc.

La capacitancia específica del electrodo se estimó a partir de la pendiente de la curva de descarga del segundo ciclo: 0.8 F/g, prácticamente 0. Este valor tan bajo, puede relacionarse con la morfología del material, donde las partículas son demasiado

grandes, y presentan aglomeración, reduciendo la superficie disponible para que se den las reacciones correspondientes en el material. Además, puede que el óxido no sea electroquímicamente activo.

Para investigar más a fondo el comportamiento del electrodo ZnO, se realizaron medidas de capacitancia a distintas densidades de corriente (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente aplicada para el ZnO.

Densidad de corriente (A/g)	C _e (F/g)
1	0.8
2	0.2
5	1

La capacitancia específica del material calculada prácticamente es nula en todos los casos.

Para finalizar la caracterización del óxido de zinc se ha determinado la evolución de la capacitancia específica del electrodo con los ciclos de carga/descarga a 1 A/g en KOH 1 M (Figura 4.30).

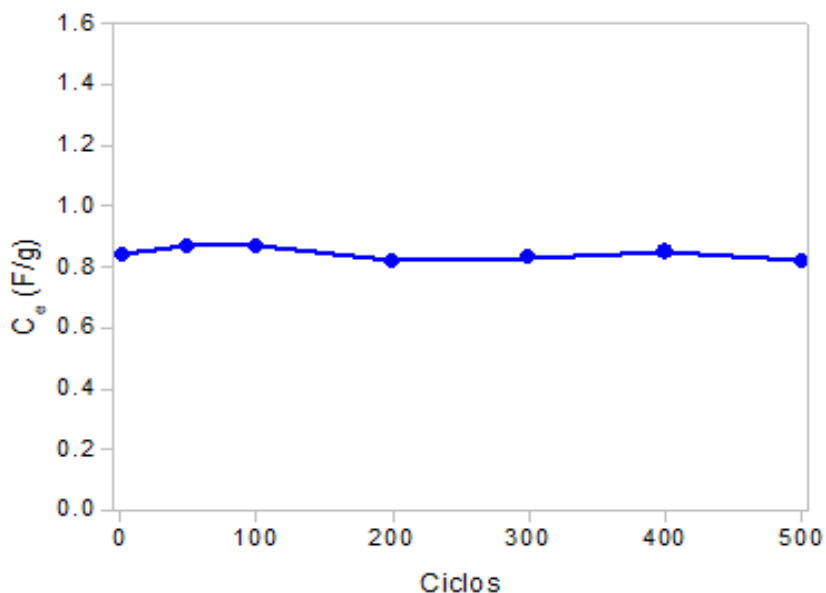


Figura 4.30. Evolución de la capacitancia del óxido de zinc con los ciclos de carga y descarga.

La capacitancia del material apenas varía con los ciclos de carga/descarga. Los valores de este parámetro son tan bajos que cualquier cambio pasaría desapercibido.

4.2.2. Óxido de manganeso (IV), MnO_2

El óxido de manganeso (IV), en forma de polvo plateado, se obtuvo de la empresa Aldrich.¹⁹⁹

Este material estaba constituido por partículas de pocos nanómetros de tamaño, aglomeradas, con una distribución homogénea en todo el material, como pudo observarse por microscopía TEM (Figura 4.31).

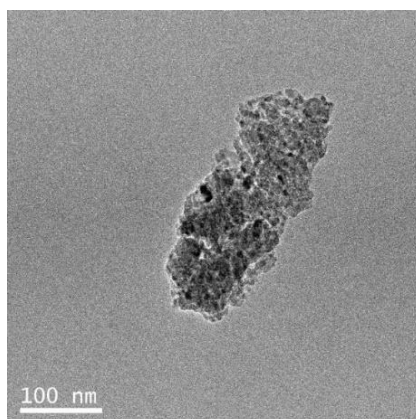


Figura 4.31. Imagen de microscopía electrónica de transmisión del óxido de manganeso (IV) comercial.

Las propiedades texturales se midieron mediante un análisis BET, donde se reveló que la superficie específica del material era nula.

Estabilidad térmica del MnO_2

Se realizó un análisis termogravimétrico del óxido de manganeso (IV). Su representación se recoge en la Figura 4.32.

El MnO_2 comercial, como se verá en el análisis de DRX, presenta la fase cristalina β - MnO_2 . Esto explica por qué no hay ningún cambio de masa hasta 600°C aparte una ganancia de masa, +0.5% entre los 200 y 400°C debido a la tendencia a formar configuraciones más estables. Al analizar los pasos de reducción, se puede identificar la primera pérdida de masa a 600°C (-7.5%) relacionada con la formación del óxido metaestable Mn_5O_8 (Figura 4.32).

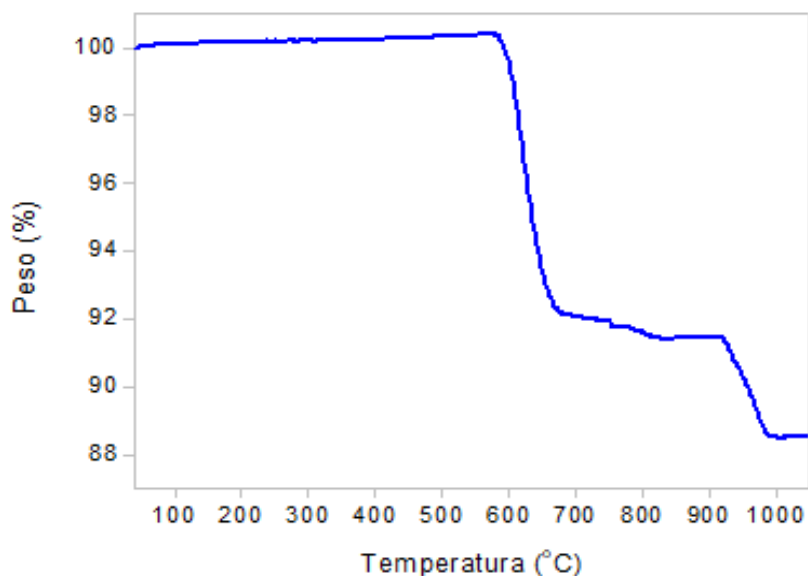


Figura 4.32. Análisis termogravimétrico del óxido de manganeso (IV).

A 750°C hay una nueva pérdida de masa (-1.5%) relacionada con la reducción del óxido y la formación de Mn_2O_3 , seguida de una ganancia de masa (+0.2%) debido a la reacción redox: $6\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$. A 925°C tiene lugar la reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 (-3% de pérdida de masa).^{200,201}

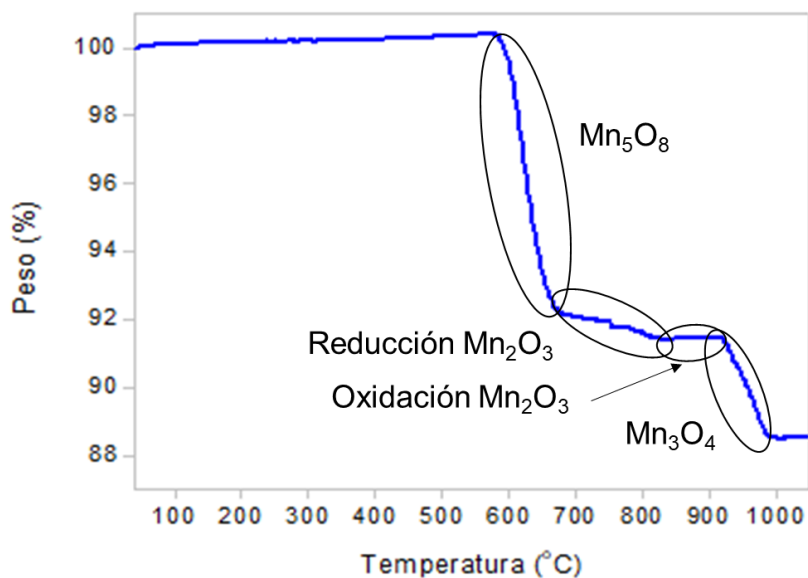


Figura 4.33. Análisis termogravimétrico detallado del óxido de manganeso (IV).

Estudio de la composición por difracción de rayos X del MnO_2

La Figura 4.34 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra de óxido de manganeso.

Todos los picos del difractograma se pueden atribuir a la fase β - MnO_2 (JCPDS No. 24-0735). No se detectan picos de ninguna otra fase, lo que indica la alta pureza del producto. El producto es altamente cristalino, lo que se deduce de la resolución de los picos.

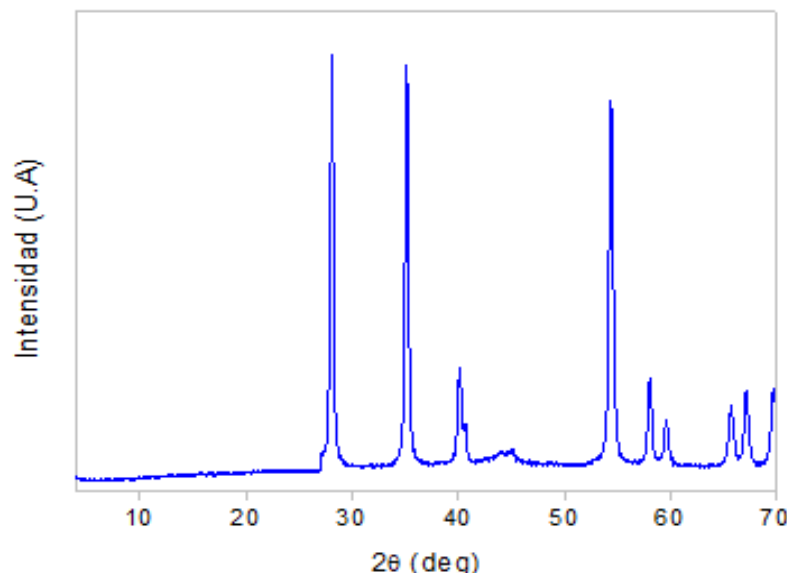


Figura 4.34. Análisis DRX del óxido de manganeso (IV).

Medidas de voltametría cíclica del MnO_2

En la Figura 4.35 se representa la curva CV a una velocidad de barrido de 5 mV/s a) en KOH 1 M y b) en Na_2SO_4 1 M de la muestra MnO_2 comercial. La ventana de potencial empleada fue de 1 V.

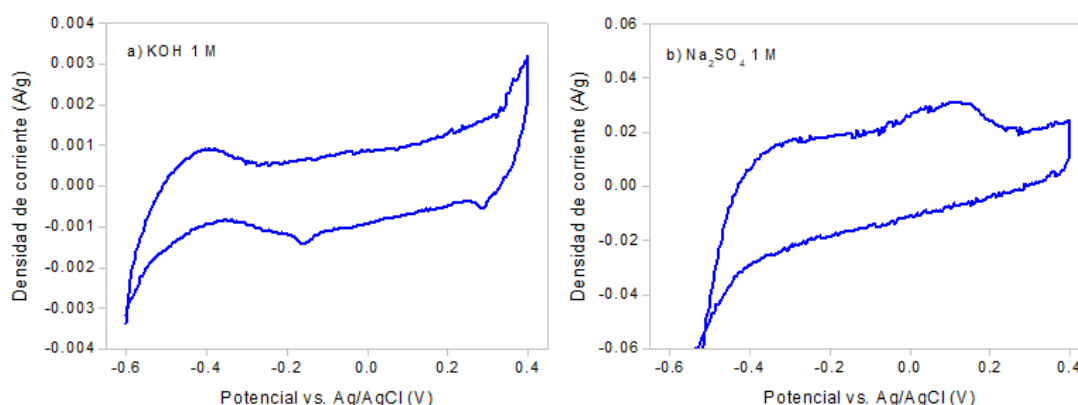
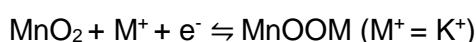


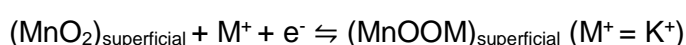
Figura 4.35. Voltametrías cíclicas del MnO_2 a 5 mV/s a) en KOH 1 M y b) en Na_2SO_4 1 M.

Es posible destacar en la Figura 4.35-a un hombro en la zona de oxidación en -0.4 V y dos picos catódicos muy pequeños próximos a -0.2 y 0.25, que podrían corresponder

a las reacciones redox que sufre el material cuando se le aplican los voltajes estudiados o a la presencia de impurezas en el material. En la bibliografía hay dos mecanismos propuestos para el almacenamiento de cargas en MnO_2 . El primer mecanismo implica la intercalación/extracción de protones (H_3O^+) o cationes alcalinos, como K^+ , en la mayor parte de las partículas de óxido con la reducción/oxidación del ion Mn .^{202,203} Este mecanismo es típico de muestras cristalinas.²⁰⁴



El segundo mecanismo es un proceso superficial,¹⁸⁵ que implica la adsorción/desorción de los cationes alcalinos en muestras amorfas.²⁰⁴



En cuanto a la curva obtenida en electrolito acuoso neutro, Figura 4.35-b, los picos desaparecen y aparece un hombro en torno a 0.1 V en la zona de oxidación. Estas diferencias se deben a que las reacciones en los electrolitos son distintas además de los posibles impedimentos por el tamaño de poro/tamaño de ion. Cuando se emplea Na_2SO_4 como electrolito la contribución del óxido a la capacitancia total es aún menor que en el caso de emplear KOH.

Medidas galvanostáticas de carga/descarga del MnO_2

La curva de carga y descarga del óxido de manganeso (IV) cuando se emplea como electrodo en una celda de tres electrodos en un electrolito acuoso básico, KOH 1 M, y en un electrolito acuoso neutro, Na_2SO_4 1 M bajo densidades de corriente de 1 A/g se muestra en la Figura 4.36.

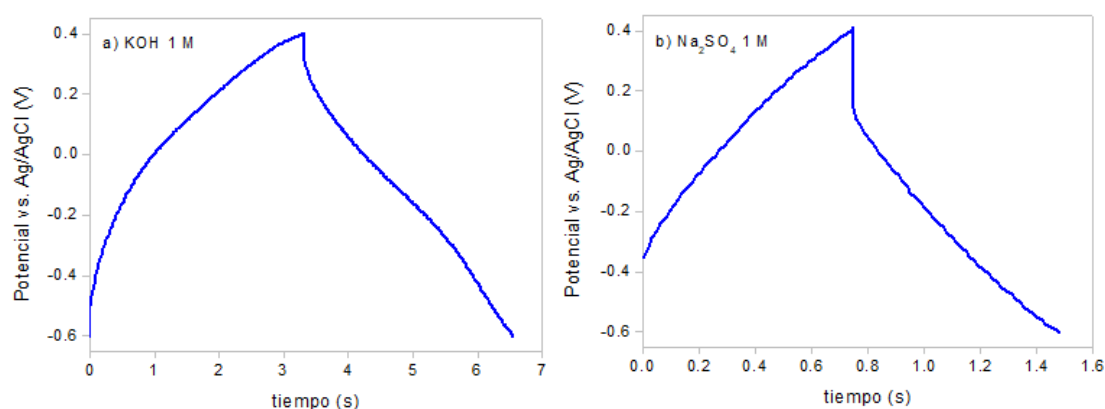


Figura 4.36. Ciclo de carga/descarga del óxido de manganeso (IV) a) en KOH 1 M y b) en Na_2SO_4 1 M.

La curva mostrada en el caso a) presenta desviaciones de la linealidad que se corresponden con su naturaleza pseudocapacitiva. Sin embargo, no existe ninguna que se pueda asociar a los pequeños picos observados en las CV.

A pesar de las desviaciones, la carga y la descarga tardan tiempos similares lo que indica una buena eficiencia coulombica del material. La capacitancia específica del electrodo se calculó a partir de la pendiente de la descarga del segundo ciclo y resultó en 4.4 F/g. En general, se espera que los valores de capacitancia dependan del área superficial del material cuando el almacenamiento se debe a mecanismos de doble capa o a la adsorción de cationes en la superficie del material activo, dominantes en muestras amorfas de MnO_2 . El bajo valor obtenido de capacitancia puede deberse a la alta cristalinidad de la muestra estudiada y de su estructura cristalina. La fase $\beta\text{-MnO}_2$ no posee espacio suficiente para acomodar los cationes (superficie específica nula), como se determinó por análisis BET, por lo que la capacitancia en esta estructura solo se debe a la adsorción superficial de los iones del electrolito.

La curva b) presenta un comportamiento más lineal, se asemeja más a un comportamiento capacitivo. No presenta grandes desviaciones asociadas a reacciones redox. En este caso la capacitancia específica calculada fue de 1.2 F/g.

La variación de la capacitancia del electrodo de MnO_2 cuando se aumenta la densidad de corriente se muestra en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente aplicada para el MnO_2 .

Densidad de corriente (A/g)	C_e (F/g) en KOH 1 M	C_e (F/g) en Na_2SO_4 1 M
1	4.4	1.2
2	3.4	0.8
5	2.5	0.5

Se observa una disminución en el valor de la capacitancia cuando aumenta la densidad energética debido a una disminución en la eficacia de utilización del material activo. A mayores densidades de carga, puede que no haya tiempo para que se den las escasas reacciones redox.

El electrodo de MnO_2 se sometió a 500 ciclos de carga y descarga a una densidad de 1 A/g, y la variación de la capacitancia en función del número de ciclos se muestra en la Figura 4.37. En estas gráficas puede verse que los valores de capacitancia

analizados apenas varían con el tiempo. Los valores originales son muy bajos por lo que resulta difícil que disminuyan más.

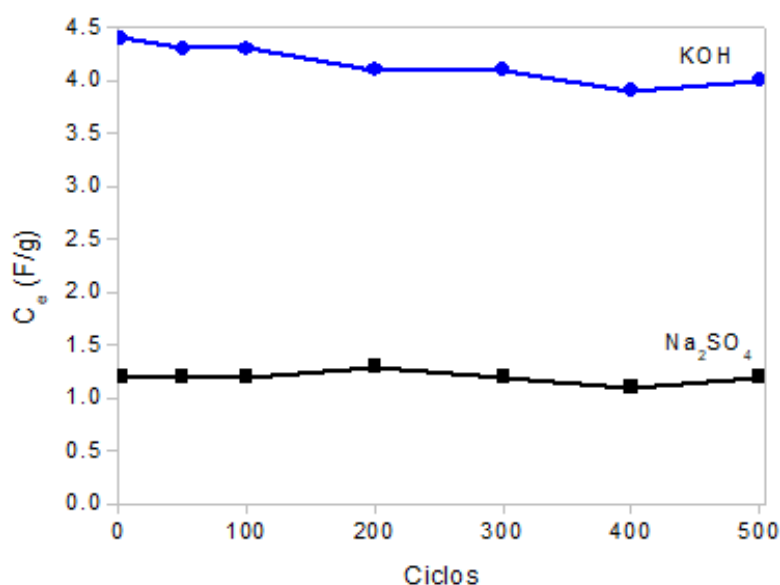


Figura 4.37. Evolución de la capacitancia del óxido de manganeso con los ciclos de carga y descarga en cada uno de los electrolitos en los que se han llevado a cabo los experimentos.

4.2.3. Óxido de manganeso (II, III), Mn_3O_4

Para el presente trabajo de tesis doctoral se emplearon dos óxidos de manganeso mixtos: uno suministrado por la empresa Aldrich, y otro por Laborat. El de Aldrich presentaba un aspecto de polvo granate y el de Laborat marrón. La morfología de ambas muestras se estudió por microscopía electrónica de transmisión (Figura 4.38).

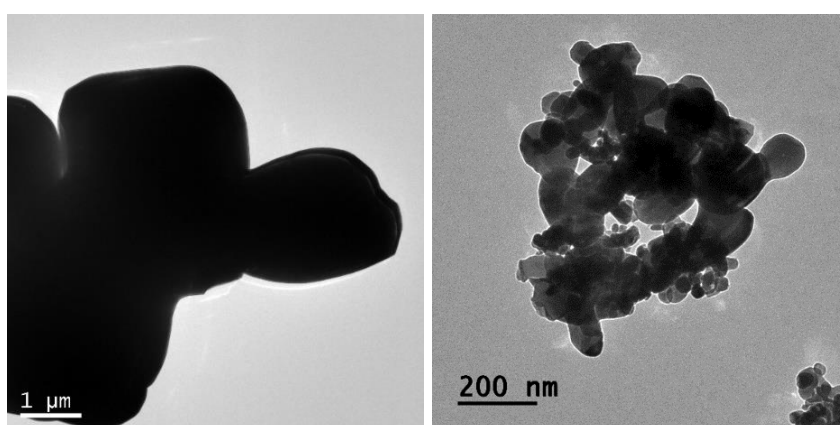


Figura 4.38. Imagen de microscopía electrónica de transmisión los óxidos de manganeso mixtos comerciales: a la izquierda se muestra el suministrado por Aldrich y a la derecha el suministrado por Laborat.

Como puede observarse la morfología de las partículas del polvo de Aldrich era cúbica y presentaba varios tamaños, la mayoría comprendidos en la escala micrométrica. Por el contrario, el material suministrado por Laborat estaba conformado por partículas menores a 100 nm y formas más redondeadas. Ambas materias primas presentaban aglomeración.

La superficie específica de los materiales se analizó por adsorción/desorción de N_2 y método BET. Los valores obtenidos fueron de $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ para el Mn_3O_4 de Aldrich y $14.4 \text{ m}^2/\text{g}$ para el Mn_3O_4 de Laborat.

Estabilidad térmica del Mn_3O_4

La estabilidad de los óxidos de manganeso mixtos con la temperatura, así como la confirmación de la pureza de la muestra se determinó mediante un análisis termogravimétrico (Figura 4.39).

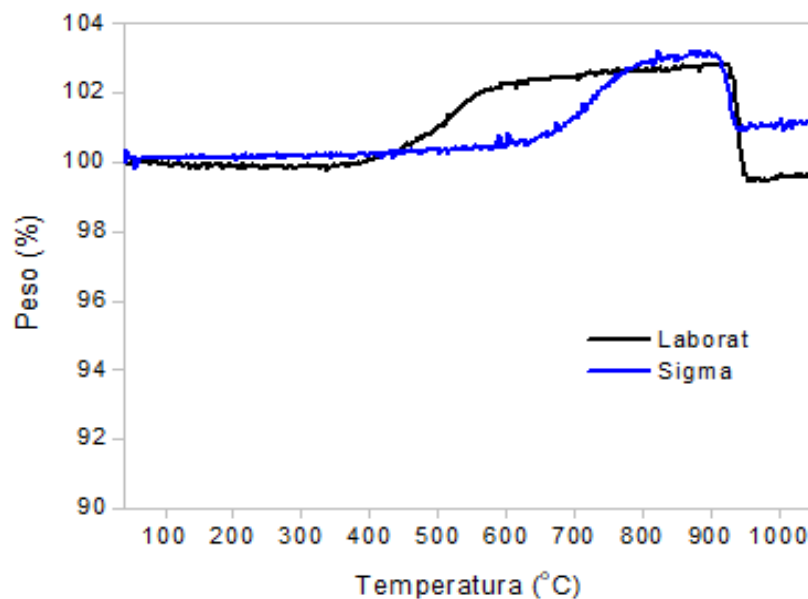


Figura 4.39. Análisis termogravimétricos de los óxidos de manganeso mixtos: en negro se muestra el suministrado por Laborat y en azul el suministrado por Sigma Aldrich.

La figura anterior muestra el cambio de masa de los Mn_3O_4 comerciales con la temperatura. En ambos materiales se observa una ganancia de masa de un 3 % a diferentes temperaturas,²⁰⁵ pudiéndose atribuir a la oxidación del material hacia Mn_2O_3 . Cuando la temperatura alcanzada es de 950°C , el proceso que tiene lugar es la reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 , registrando una pérdida de masa.

Estudio de la composición por difracción de rayos X del Mn_3O_4

Para confirmar las fases cristalinas de los productos se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X de las muestras (Figura 4.40).

En el espectro de difracción puede observarse que los picos de ambos óxidos coinciden en su mayoría, y que presentan picos estrechos y bien resueltos correspondientes a Mn_3O_4 (JCPDS No. 18-0803). El material de Laborat presenta algunos picos que no corresponden con el óxido de manganeso (II, III), sino que coinciden con la fase cristalina Mn_2O_3 .²⁰⁶

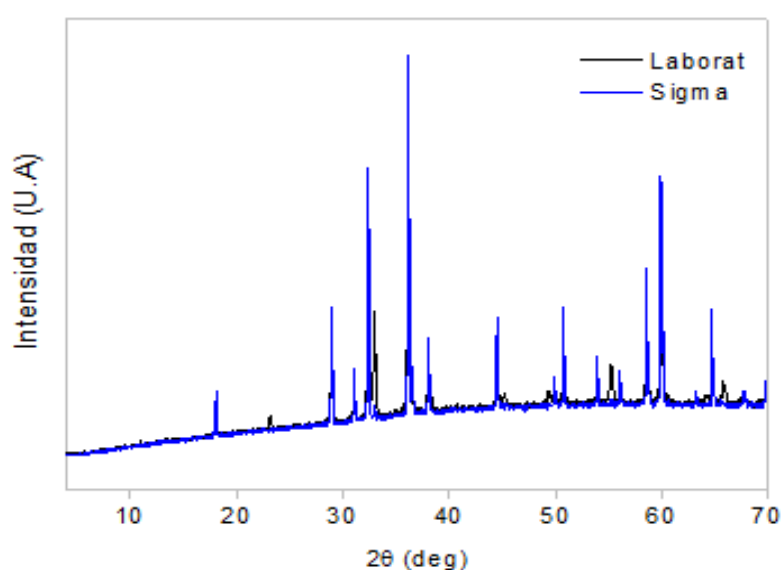


Figura 4.40. Análisis de rayos X de los óxidos de manganeso mixtos: en azul se muestra el suministrado por Sigma Aldrich y en negro el suministrado por Laborat.

Medidas de voltametría cíclica del Mn_3O_4

El comportamiento de estos óxidos de manganeso como material de electrodo se testó en celdas de 3 electrodos, empleando una disolución de KOH 1 M como electrolito. Se realizaron estudios de voltametría cíclica con el fin de determinar el rango de voltaje de trabajo más apropiado para el material durante los ensayos electroquímicos, 1 V. En la Figura 4.41 se representan las voltametrías cíclicas para ambos materiales.

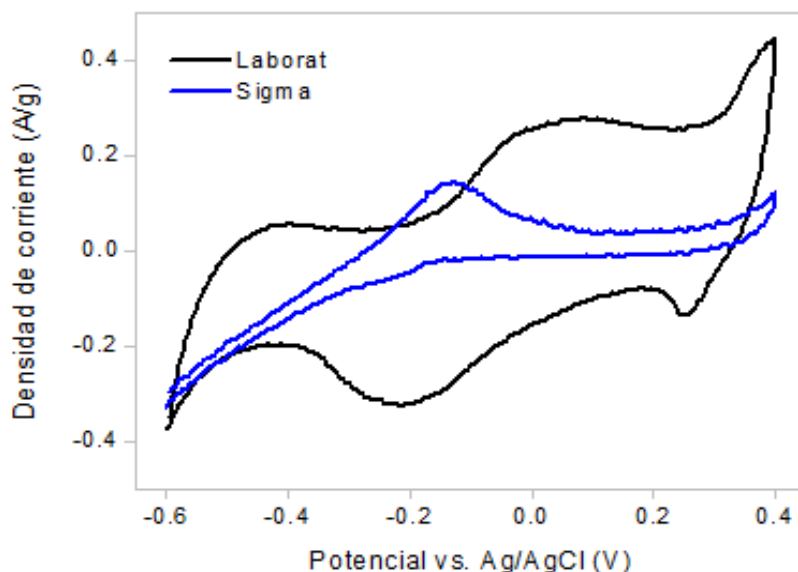
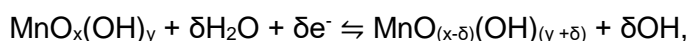


Figura 4.41. Voltametrías cíclicas en KOH 1 M a 5 mV/s de los Mn_3O_4 : en azul el suministrado por Sigma Aldrich, y en negro el material suministrado por Laborat.

Como puede observarse en la Figura 4.41, los electrodos de Mn_3O_4 , muestran un comportamiento pseudocapacitivo, causado por reacciones redox electroquímicas. Las curvas obtenidas son muy diferentes a las registradas cuando el mecanismo principal de almacenamiento energético se debe a la formación de una doble capa electroquímica. En la muestra de Laborat, se observa claramente un pico anódico a 0.1 V y otro catódico a -0.2 V mientras que, para la muestra de Sigma, destaca la presencia de un pico predominante en torno a -0.1 V.

El Mn_3O_4 de Laborat, al tener un menor tamaño, tiene mayor área y un mayor número de centros activos donde pueden darse las reacciones pseudocapacitivas. Además del desplazamiento de los picos de las reacciones, las muestras presentan curvas CV de distinta área, asociada a la capacidad específica de los materiales. El óxido de manganeso de Laborat presenta una superficie específica mayor ($14.4 \text{ m}^2/\text{g}$ vs $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$) y unos picos más visibles que el de Sigma.

La pseudocapacitancia proviene de la reacción entre los iones $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ y el electrolito y está principalmente gobernada por la intercalación y deintercalación de especies K^+ en la estructura del óxido.^{207,208} El mecanismo redox de los óxidos de manganeso puede expresarse mediante la siguiente reacción electroquímica:



Donde $\text{MnO}_x(\text{OH})_y$ y $\text{MnO}_{(x-\delta)}(\text{OH})_{(y+\delta)}$ representan el óxido de manganeso interfacial con los estados de oxidación más alto y más bajo, respectivamente.²⁰⁹

Medidas galvanostáticas de carga/descarga de los Mn_3O_4

El comportamiento de los electrodos de Mn_3O_4 en una disolución de KOH 1 M, también se evaluó con medidas galvanostáticas de carga y descarga bajo una densidad de corriente de 1 A/g (Figura 4.42) en un rango de potencial de -0.6 a 0.4 V (vs Ag/AgCl).

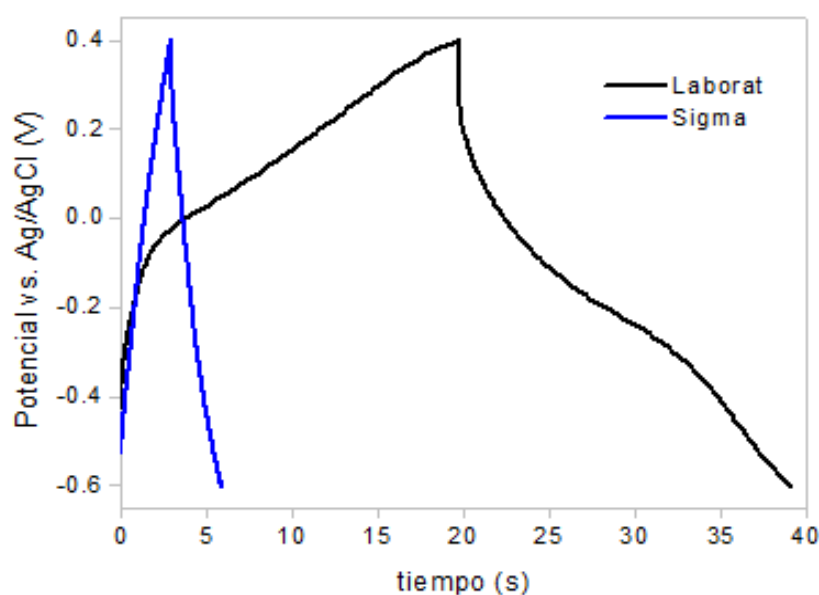


Figura 4.42. Ciclo de carga/descarga de los óxidos de manganeso: en azul el suministrado por Sigma Aldrich, y en negro el material suministrado por Laborat.

La gráfica de carga/descarga del material adquirido de la empresa Laborat presenta una clara distorsión de la linealidad. Se identifican cambios en las pendientes de la carga/descarga, asociados a los picos registrados en las CV.

Las capacitancias específicas se calcularon a partir de la descarga galvanostática, obteniendo valores de 2.9 F/g para el óxido de Sigma y de 25.6 F/g para el de Laborat. El compuesto de Laborat exhibe mayor capacitancia en comparación con el electrodo de Mn_3O_4 de Sigma, lo que se corresponde a su vez con la mayor área de la curva CV.

La Tabla 4.7 muestra los valores de capacitancia específica para los electrodos de Mn_3O_4 calculados para varias densidades de corriente.

Tabla 4.7. Variación de la capacitancia específica con la densidad de corriente aplicada para los óxidos de manganeso mixtos.

Densidad de corriente (A/g)	Laborat C_e (F/g)	Sigma C_e (F/g)
1	25.6	2.9
2	20	4
5	20	5

El óxido de manganeso suministrado por Laborat retiene un 75% de la capacitancia cuando la densidad de corriente aumenta hasta 5 A/g, mientras que el de Sigma aumenta casi al doble. La interacción entre los iones del electrolito y el electrodo disminuye enormemente al aumentar la densidad de corriente.

Además, la estabilidad electroquímica de los electrodos de Mn_3O_4 se estudió para 500 ciclos de carga/descarga a 1 A/g (Figura 4.43).

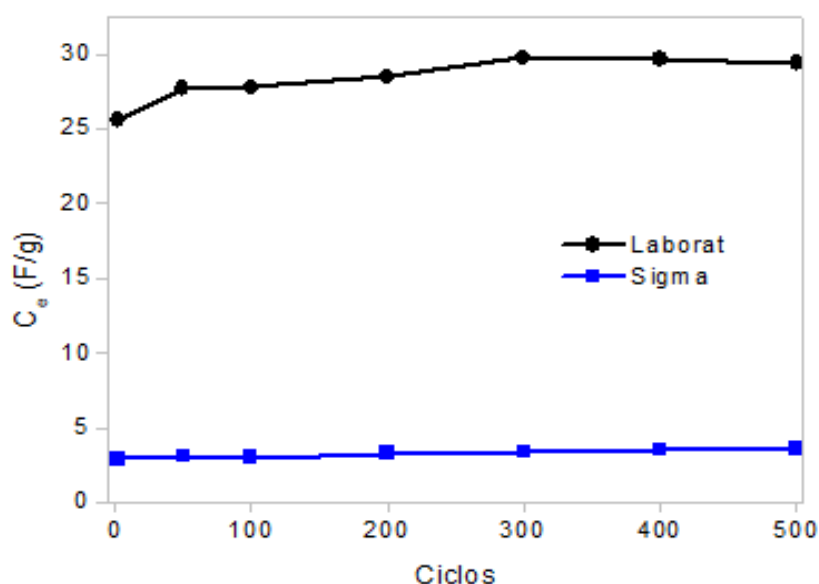


Figura 4.43. Evolución de la capacitancia de los óxidos de manganeso con los ciclos de carga/descarga: en azul el suministrado por Sigma Aldrich, y en negro el material suministrado por Laborat.

Como se muestra en la Figura 4.43, los valores de capacitancia de ambos óxidos se mantienen prácticamente constantes con los ciclos estudiados. Los óxidos de manganeso (II, III) se mantienen electroquímicamente estables después de 500 ciclos.

4.3. Conclusiones

De todos los materiales carbonosos estudiados, se ha comprobado que el óxido de grafeno reducido permite obtener los valores más altos de capacitancia como material de electrodo empleando un electrolito acuoso de hidróxido potásico, gracias a su contribución pseudocapacitiva. Sin embargo, el material tiene una gran pérdida de capacitancia durante los primeros ciclos, donde los grupos funcionales responsables de la misma son eliminados. Por este motivo, los otros grafenos reportados, en especial el grafeno de GrapheneTech, GP-500, pueden resultar ser materiales interesantes en sinergia, empleándose como soporte de las nanopartículas de los óxidos metálicos y aumentando la conductividad de éstas. Durante la parte experimental se ha trabajado con los diferentes materiales carbonosos expuestos con el fin de poder estudiar sus propiedades en combinación con óxidos metálicos como electrodo en supercondensadores.

Por otro lado, los óxidos metálicos comerciales empleados como materiales precursores de nanopartículas en las síntesis de la presente memoria presentaron elevadas purezas, pero pobres rendimientos electroquímicos debido a los tamaños de partícula y a los aglomerados que tienden a formar una vez almacenados, que dificultan la intercalación de los iones del electrolito.

Capítulo 5

Síntesis de materiales a escala de laboratorio

Capítulo 5

Síntesis de nanomateriales a escala de laboratorio

El principal objetivo de este capítulo es el estudio de diferentes métodos para sintetizar nanomateriales híbridos de grafeno y óxidos metálicos con el fin de aplicarlos como materiales de electrodo en supercondensadores. Para ello, se han depositado distintos óxidos de metales de transición sobre grafenos comerciales buscando obtener una sinergia en el comportamiento de los materiales. Así, el material sintetizado contará además de la capacitancia inherente de los materiales carbonosos, con la contribución pseudocapacitiva por parte de los óxidos.

Un esquema del capítulo se recoge en la Figura 5.1.

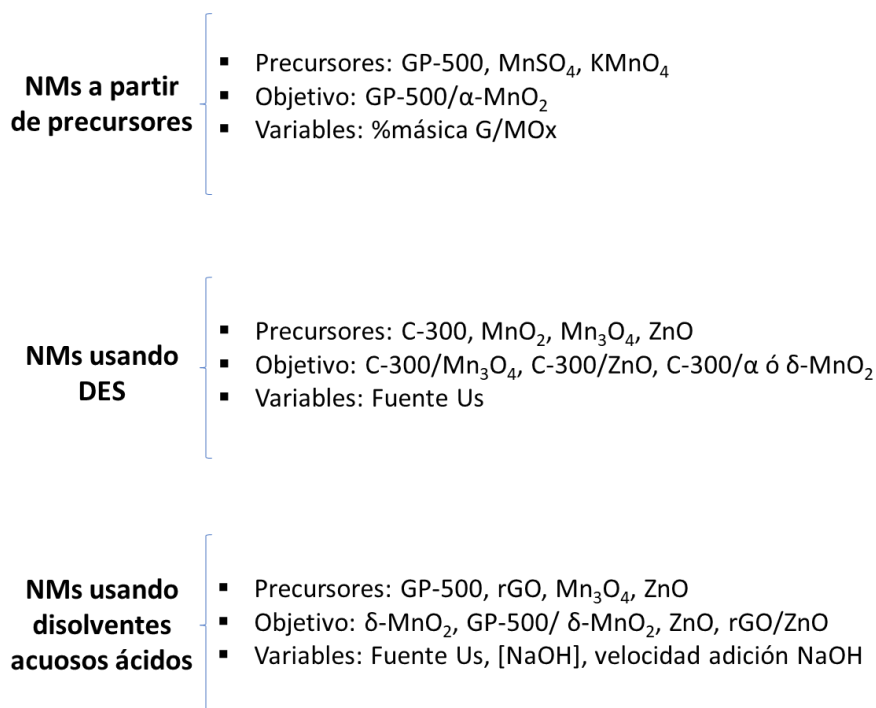


Figura 5.1. Esquema del Capítulo 5.

En este capítulo se estudiará la preparación de nanomateriales de óxidos de Mn y de óxidos de Zn sobre materiales gráfenicos empleando tres síntesis diferentes:

- A partir de la oxidación de sulfato de manganeso en disolución acuosa dando lugar a las nanopartículas de óxido de manganeso.

- A partir de la disolución/precipitación de los óxidos comerciales en disolventes eutécticos profundos (DES).
- A partir de la disolución/precipitación de óxidos metálicos comerciales en disoluciones acuosas ácidas.

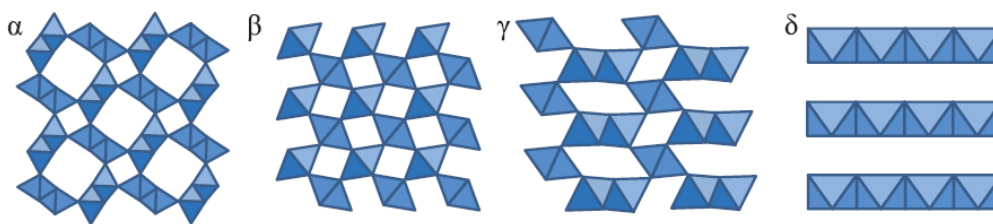
Se compararán los distintos resultados obtenidos; y se determinará cuál/cuáles de ellos son susceptibles de escalarse.

5.1. Síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno y óxidos de manganeso por oxidación y precipitación de precursores

El control de la forma de los micro/nanocristales es uno de los objetivos más importantes de la química de materiales, debido a que sus propiedades texturales y su morfología determinan sus propiedades macroscópicas.²¹⁰ Está establecido que el control sobre las nanoestructuras y los estados de oxidación de los óxidos metálicos de transición en sus disoluciones acuosas es importante en las síntesis, ya que estos parámetros determinan las propiedades macroscópicas de los mismos.²¹¹

Desde el punto de vista de la aplicación, para que el material presente un buen comportamiento electroquímico, es necesario que exista una elevada superficie específica disponible que permita que los iones del electrolito difundan fácilmente a través de ella y den lugar a reacciones redox superficiales responsables de la pseudocapacidad. En este sentido, las características electroquímicas dependen directamente de las propiedades físicas, es decir, de la microestructura y morfología^{212,213} y de los factores químicos, valencia y grado de hidratación de los materiales.²¹⁴

Existen diversas estructuras cristalinas del óxido de manganeso (IV): α -, β -, γ - y δ - MnO_2 , como se muestra en la Figura 5.2. La unidad básica estructural de todas ellas es el octaedro MnO_6 . Para formar las distintas estructuras cristalinas, esta unidad se enlaza de diferentes maneras:²¹⁵ Estas uniones conducen a la formación de estructuras con túneles 1-D (monodimensionales), 2-D (bidimensionales) y 3-D (tridimensionales).²¹⁶ Las diferentes formas cristalográficas se describen por el tamaño del túnel formado a partir del número de subunidades octaédricas ($n \times m$).


 Figura 5.2. Estructuras α -, β -, γ -, y δ - MnO_2 .²¹⁷

La estructura de α - MnO_2 consiste en cadenas dobles de MnO_6 enlazados por las esquinas para formar túneles unidimensionales (1×1) y (2×2) extendidos en una dirección paralela al eje c de la celda unidad tetragonal. El tamaño de los túneles (2×2) suele ser de $\sim 4.6 \text{ \AA}$, adecuado para la inserción/deinserción de cationes álcali (3.31 \AA del K^+ y 3.58 \AA del Na^+).^{218, 219}

La estructura β - MnO_2 se compone de hebras simples de octaedros MnO_6 que comparten el borde para formar túneles unidimensionales 1-D (1×1) . Debido a la poca anchura del túnel ($\sim 1.89 \text{ \AA}$),²²⁰ esta estructura de manganeso no puede acomodar cationes.²¹⁵

La estructura γ - MnO_2 se forma por un intercrecimiento aleatorio de dominios de ramsdellita (1×2) de tamaños 2.3 \AA y pirolusita (1×1) , de tamaños de 1.89 \AA .^{221, 213}

δ - MnO_2 es una estructura constituida por capas 2-D con una separación entre ellas de $\sim 7 \text{ \AA}$.²²² Suele tener una cantidad significativa de agua y cationes estabilizadores como Na^+ o K^+ entre las láminas de los octaedros.

Entre todas las estructuras del MnO_2 , las más activas electroquímicamente son α - MnO_2 y δ - MnO_2 . Para el presente apartado se fija como objetivo la preparación de nanopartículas de α - MnO_2 en presencia de grafeno, en este caso, GP-500.

Las nanoestructuras de MnO_2 suelen sintetizarse normalmente por oxidación de Mn^{2+} , reducción de MnO_4^- , reacciones redox entre Mn^{2+} y MnO_4^- , o conversión directa de otros óxidos de manganeso.²²³ Pueden obtenerse nanoestructuras de dióxidos de manganeso bien definidas con distintas morfologías tales como nanotubos, “*nanorods*”, nanohilos, o nanoestructuras porosas y huecas mediante una pequeña variación de la ruta de síntesis. La estructura de este material puede afectarse con la adición de agentes direccionadores durante los procesos de preparación. Uno de los más empleados es el copolímero P123 (polietilenglicol-propilenglicol-polietilenglicol), que actúa como plantilla durante la preparación del óxido.²²⁴ Cuando los iones Mn^{2+} se añaden a la disolución de P123, el Mn^{2+} se coordina en primer lugar con el polímero, formando un complejo: Mn^{2+} -P123. Posteriormente, las partículas del MnO_2 crecen a lo

largo de las cadenas del polímero, formado “*nanorods*” cuando el Mn^{2+} es oxidado por permanganato potásico.²²⁴

El objetivo de esta síntesis fue la preparación de nanomateriales híbridos compuestos por grafeno y $\alpha\text{-MnO}_2$. El proceso se llevó a cabo mediante reacciones redox a partir de los precursores MnSO_4 y KMnO_4 , asistido por un polietilenglicol (PEG Mw ~2000 g/mol) como agente direccionador en presencia de ultrasonidos, con el fin de obtener aquellas estructuras más electroactivas. Se estudió el efecto de diferentes proporciones másicas del óxido y del grafeno sobre las propiedades macroscópicas de la muestra. Las condiciones se presentaron en el Capítulo 3. Descripción experimental (Tabla 3.3). Las muestras se nombraron como R1-R6. Todos los nanomateriales obtenidos presentaron características similares, por lo que se ha escogido la muestra R6 para la discusión de los resultados obtenidos.

5.1.1. Estudio del rendimiento de las reacciones

En primer lugar, para cada una de las muestras preparadas, y conociendo el mecanismo de reacción, se calculó de manera teórica la cantidad de $\alpha\text{-MnO}_2$ que se obtendría en cada síntesis, con el fin de adicionar la cantidad de grafeno necesaria para obtener la composición establecida para cada caso y se comparó con los valores obtenidos experimentalmente en la Tabla 5.1.

La reacción que tiene lugar en el proceso es la siguiente:

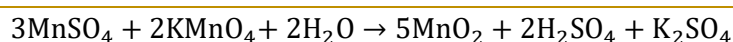


Tabla 5.1. Datos de las síntesis de nanomateriales de grafeno/óxido de manganeso (IV) realizadas en el laboratorio.

ID (G/MnO ₂)	Masa MnSO ₄ (g)	Masa KMnO ₄ (g)	Masa $\alpha\text{-MnO}_2$ teórica (g)	Masa GP-500 (g)	Masa G/MnO ₂ teórica (g)	Masa G/MnO ₂ real (g)	wt% MnO ₂ (TGA)
R1 (90:10)	0.12	0.08	0.11	1.02	1.13	1.09	5.6
R2 (80:20)	0.12	0.08	0.11	0.45	0.56	0.51	11
R3 (70:30)	0.60	0.40	0.58	1.35	1.93	1.77	23
R4 (60:40)	0.60	0.40	0.58	0.87	1.45	1.35	35
R5 (50:50)	1.32	0.93	1.28	1.00	2.28	1.74	41
R6 (50:50)	1.81	1.19	1.74	1.00	2.74	1.90	48

Para determinar las cantidades de óxido en las diferentes muestras se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de las mismas (Figura 5.3). En primer lugar, de las muestras R1-R5 y en segundo, de la muestra R6.

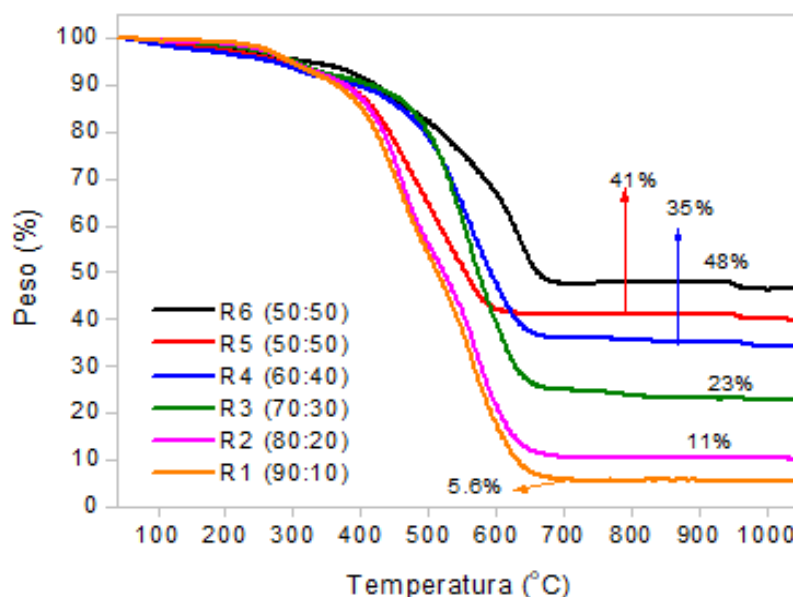


Figura 5.3. Análisis termogravimétrico de las muestras R1-R6.

A partir de las curvas de pérdida de peso con la temperatura, se confirmó que las diferencias entre los valores de masa de los nanomateriales híbridos G/ α -MnO₂ calculados teóricamente y los obtenidos en la práctica se deben a que la cantidad de óxido incorporada en las muestras R1-R5 es menor de la esperada. Este efecto se ha asociado a que el rendimiento de la reacción no es del 100%.

A partir de estos resultados, se preparó la muestra R6, aumentando las cantidades de los reactivos, con el fin de poder incorporar un 50% de óxido de manganeso (IV) al grafeno.

5.1.2. Estructura cristalina y análisis morfológico

Tras la síntesis, las muestras se analizaron por difracción de rayos X (DRX). De manera representativa, en la Figura 5.4 se muestra el difractograma de la muestra R6. Las demás muestras (R1-R5) presentaron patrones de difracción idénticos.

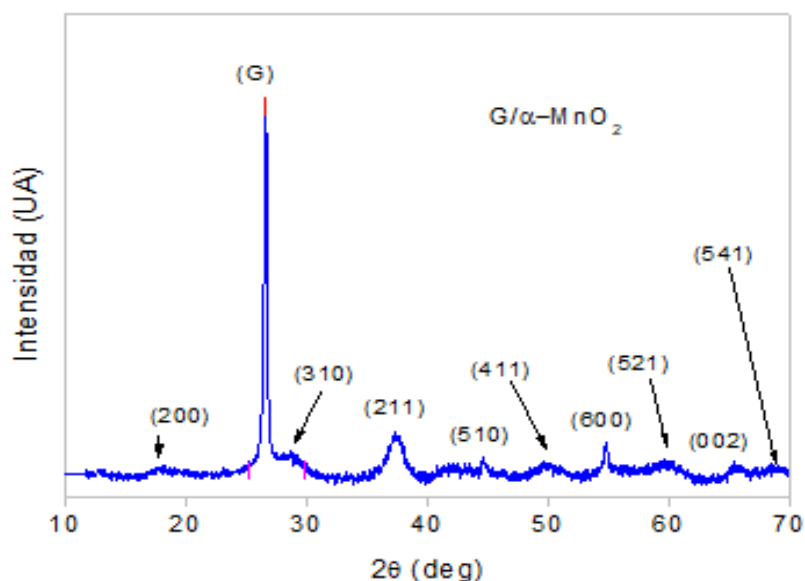


Figura 5.4. Patrones de difracción de rayos X de la muestra R6.

La presencia de picos relativamente amplios y poco definidos en posiciones cercanas a $2\theta = 28^\circ$, 37° y 65° indican que R6 existe en un estado parcialmente cristalino y pueden atribuirse a la estructura cristalina $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS No. 44-0141). Un cristal está compuesto por patrones de átomos perfectamente ordenados. En muestras cristalinas, los rayos X se dispersarían solo en ciertas direcciones cuando chocan con los planos reticulares formados, lo que daría lugar a picos de alta intensidad. Cuando el material presenta fases amorfas, como es el caso de las muestras presentadas, los rayos X se dispersan en muchas direcciones, provocando hombros en lugar de picos estrechos de alta intensidad.²²⁵

De acuerdo con las variables de la síntesis empleada, las estructuras cristalinas obtenidas ($\alpha\text{-MnO}_2$) concuerdan con los datos teóricos para las condiciones seleccionadas. La concentración de iones potasio y la temperatura del proceso son determinantes en la estructura del material, como se muestra en la Figura 5.5. Este diagrama de fases ofrece una vista general de la influencia de las concentraciones de iones potasio (procedentes del KMnO_4) y de la temperatura sobre la estructura cristalina sintetizada. A concentraciones bajas o inexistentes del catión se obtienen las estructuras $\beta\text{-}$ o $\gamma\text{-MnO}_2$, mientras que, a concentraciones más elevadas, se obtienen $\alpha\text{-}$ y $\delta\text{-MnO}_2$. También se muestra cómo la temperatura es una variable clave para obtener distintas fases cristalinas del óxido de manganeso. Así, temperaturas bajas dan lugar a las fases $\gamma\text{-}$ y $\delta\text{-MnO}_2$, y, por el contrario, elevadas temperaturas, resultan en las fases $\beta\text{-}$ y $\alpha\text{-MnO}_2$.²²⁶

Es importante destacar que la capacidad de moldear la fase cristalina no se restringe a los iones K^+ , sino que también puede atribuirse esta propiedad a iones de Na^+ procedentes de otras sales.

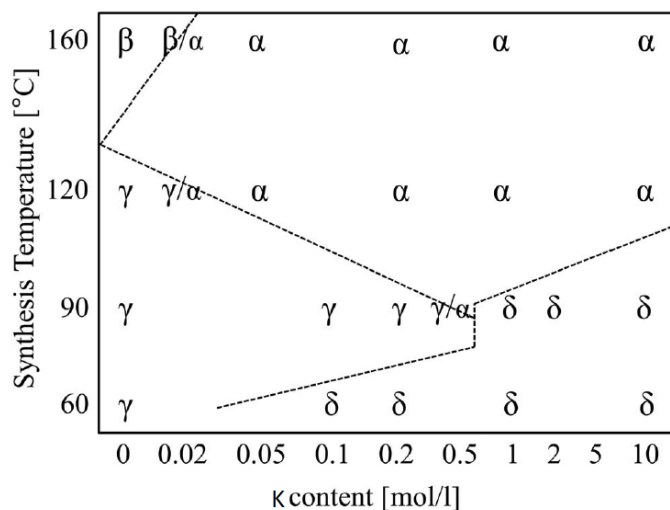


Figura 5.5. Diagrama de fases de la estructura cristalina del MnO_2 en función de la concentración de iones potasio y de la temperatura de síntesis.²¹⁷

Para la síntesis de nanomateriales se empleó una sonda de ultrasonidos, con el fin de favorecer la solubilización de las especies químicas, y agua como refrigerante del sistema de reacción, siendo la temperatura del proceso cercana a los $100^\circ C$. La concentración de iones potasio, pertenecientes al permanganato potásico, $KMnO_4$, se fijó en todos los casos en 0.4 M. Esta concentración permite trabajar con la menor temperatura posible para obtener un óxido de manganeso (IV) con fase cristalina α .

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión se muestran en la Figura 5.6.

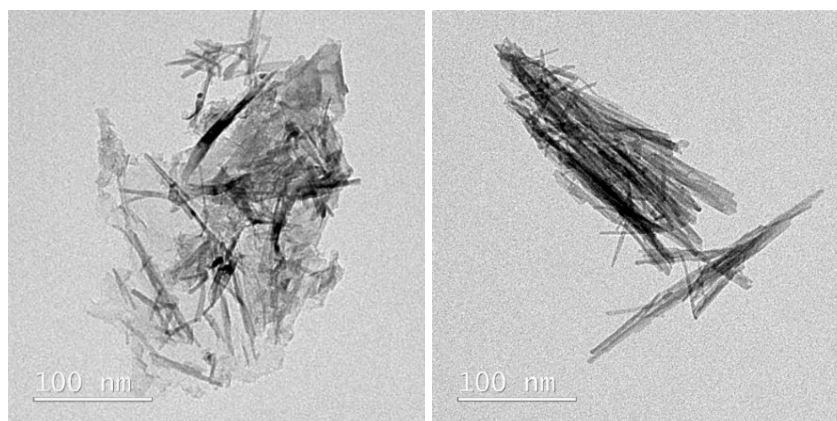


Figura 5.6. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra R6.

El material sintetizado presentó forma de agujas de diámetros inferiores a 10 nm y de longitudes de 100 nm aproximadamente. Se ha reportado en distintos estudios que la morfología de las nanopartículas de óxidos de manganeso resulta directamente de su crecimiento sobre el complejo Mn^{2+} -PEG que se forma durante la síntesis, y puede agregarse hasta formar longitudes de varios nanómetros.²²⁷ Cuando se aplica al proceso una energía de sonicación, la fuerza de corte de la cavitación tiene suficiente potencia para romper las interacciones entre el polímero y el óxido e incluso para romper los aglomerados formados,²²⁸ afectando así a la estructura del Mn^{2+} -PEG y obteniendo mejores dispersiones del MnO_2 sobre el grafeno que en el caso sin ultrasonidos.

Las imágenes muestran cierta aglomeración de las nanopartículas y una distribución irregular de las mismas sobre las láminas del grafeno empleado como soporte. No obstante, es posible observar nanoestructuras bien definidas.

Las distintas muestras preparadas durante este estudio presentaron morfologías muy similares y composiciones idénticas. Bajo las mismas condiciones de operación, la fase cristalina del óxido metálico fue la misma en todos los casos: $\alpha\text{-MnO}_2$.

5.1.3. Caracterización electroquímica de las muestras R1-R6

Con el fin de evaluar el comportamiento de los distintos materiales preparados como material de electrodo (aplicación final) y estudiar la influencia de la proporción del material grafénico sobre las variables electroquímicas, se llevaron a cabo experimentos voltamétricos, así como galvanostáticos de carga/descarga de los nanomateriales preparados, tal y como se ha descrito en el Capítulo 3. Descripción experimental.

Uno de los aspectos más importantes a la hora de determinar las propiedades de un material para poder ser empleado como electrodo en supercondensadores es la elección del electrolito más adecuado. Esta elección determinará el voltaje de trabajo del dispositivo, así como otros parámetros como la capacitancia, resistencia y tiempo de respuesta que influirán en la energía y en la potencia del dispositivo. Se han seleccionado electrolitos acuosos debido a su interés desde el punto de vista económico y de seguridad de operación. A la hora de emplearlos se debe tener en cuenta que la máxima ventana de potencial que puede aplicarse está limitada por la electrolisis del agua a 1.2 V.

Se ha estudiado el comportamiento electroquímico de las muestras en un electrolito neutro Na_2SO_4 y en un electrolito básico, KOH, ambos en concentración 1 M (mayores concentraciones pueden corroer el electrodo y los colectores de corriente afectando al

comportamiento del sistema). Aunque los electrolitos alcalinos debido a su alta movilidad iónica, menor tamaño de los iones, y a las reacciones faradaicas que producen, permiten obtener valores de capacitancia más elevados que los electrolitos neutros,²²⁹ son menos usados en los estudios de óxidos de manganeso encontrados en la bibliografía dado que pueden producir procesos electroquímicos irreversibles destruyendo las celdas cristalinas del material.²³⁰

La caracterización se llevó a cabo en una celda de 3 electrodos donde se empleó como electrodo de referencia Ag/AgCl, como contraelectrodo un hilo de platino y como electrodo de trabajo los materiales sintetizados depositados sobre espuma de níquel.

A continuación, en la Figura 5.7 se representan las voltametrías cíclicas (CV) de los electrodos formados por los nanomateriales sintetizados en a) hidróxido potásico, KOH y b) sulfato de sodio, Na₂SO₄, todas realizadas a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

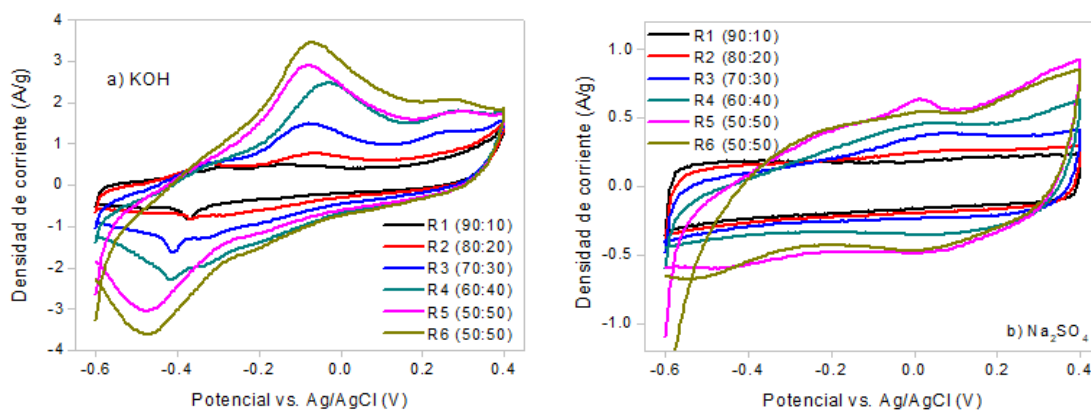


Figura 5.7. Voltametrías cíclicas de las muestras R1-R6 a) en KOH 1 M y b) en Na₂SO₄ 1 M.

Las medidas electroquímicas se realizaron en una ventana de potencial de -0.6 a 0.4 V frente al electrodo de Ag/AgCl. Los picos que se observan en los voltamogramas cuando se utiliza KOH como electrolito, revelan un comportamiento faradaico del material, además de la doble capa formada sobre el grafeno. A medida que aumenta la proporción de óxido en la muestra, se observan picos cada vez más pronunciados. Sin embargo, cuando se utiliza el electrolito neutro, y las cantidades de óxido son bajas, la forma de los ciclos es rectangular, solo cuando la cantidad de óxido es superior al 20%, éstos van perdiendo la forma rectangular, observándose hombros cada vez más anchos, típico de materiales pseudocapacitivos. Este último, además presenta curvas más inclinadas al ir aumentando la cantidad de óxido en la muestra, pudiendo indicar una mayor resistencia interna al paso de la corriente cuando se aumenta la proporción de óxido. Este comportamiento es debido a la naturaleza aislante de los óxidos metálicos,

que al aumentar su proporción disminuye la conductividad de la muestra haciéndola más resistiva.

Los materiales sintetizados también fueron sujeto de ensayos galvanostáticos de carga y descarga (CCD) entre los potenciales determinados en las voltametrías cíclicas en ambos electrolitos, a densidades de corriente de 1 A/g (Figura 5.8). A este valor de densidad de corriente se le considera lo suficientemente bajo como para permitir que los iones del electrolito tengan tiempo suficiente para difundir por toda la muestra y se coloquen en todos los sitios activos que el electrodo puede proporcionar exhibiendo una capacitancia elevada en comparación con densidades mayores.

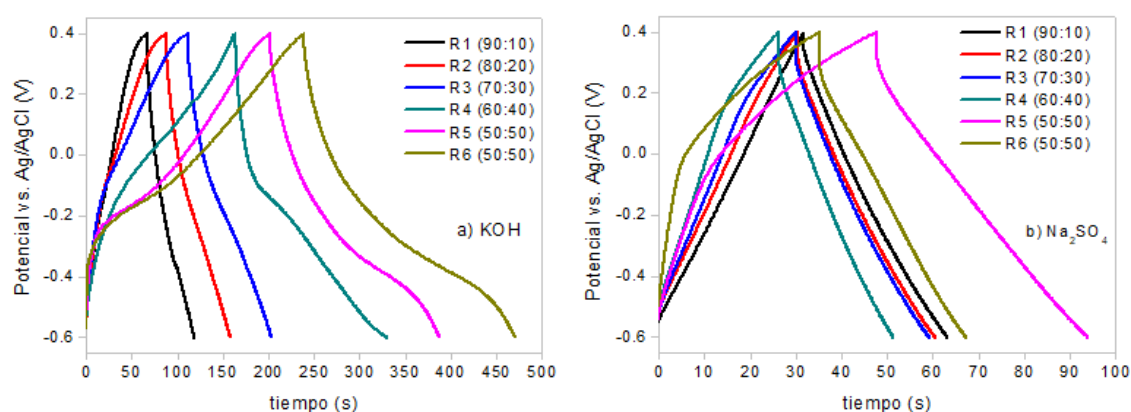


Figura 5.8. Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 A/g de los materiales de electrodo R1-R6 a) en KOH 1 M y b) en Na₂SO₄ 1 M.

Al igual que en las CV, según aumenta el contenido de óxido en los nanomateriales, la forma de las gráficas de carga/descarga se va desviando de la linealidad, formando pequeñas curvaturas derivadas de reacciones del óxido en KOH o en la zona de carga cuando se emplea Na₂SO₄ como electrolito. Estas reacciones provocan que las gráficas sean cada vez menos simétricas (cuando se disminuye el % de grafeno de las muestras) provocando irreversibilidad electroquímica de los electrodos.

Como puede además observarse, hay claras diferencias en el comportamiento de los electrodos preparados cuando se varía el electrolito. En presencia de KOH el tiempo de los ciclos de carga y descarga es mucho más elevado, traduciéndose en una mayor capacitancia específica de los materiales. Las curvas en este caso se desvían más de la linealidad que las medidas en Na₂SO₄, debido a un mayor comportamiento faradaico.

La capacitancia específica de los materiales se calculó a partir de la pendiente de la zona de descarga de estas curvas. Los resultados más relevantes se recogen en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Resultados de capacitancia de los nanomateriales híbridos sintetizados en función de la proporción del óxido de manganeso (IV), del área superficial y del electrolito.

ID	wt% MnO ₂	C _e (F/g) KOH	C _e (F/g) Na ₂ SO ₄	Área BET (m ² /g)
GP-500	0	94	52	526
R1	10	68	42	275
R2	20	91	41	272
R3	30	121	39	243
R4	40	190	35	236
R5	50	242	62	229
R6	50	299	44	199

Como puede observarse, los datos obtenidos distan mucho de los valores teóricos de capacitancia específica del óxido de manganeso (IV), 1,374 F/g,²³¹ y de la capacitancia específica del MnO₂ en Na₂SO₄ reportada por otros grupos de investigación, alrededor de 200 F/g.^{232,233} Estas diferencias pueden deberse a que, debido a la aglomeración observada, la superficie específica de los material puede verse disminuida, dificultando el transporte iónico de los iones del electrolito en la muestra y disminuyendo la cantidad de sitios activos para dar reacciones faradaicas que pueden llevarse a cabo en el nanomaterial compuesto.²³⁴

Por otro lado, los resultados obtenidos en el electrolito KOH siguen una tendencia clara: la capacitancia específica aumenta de manera lineal según aumenta el contenido del óxido de manganeso en el material final. Del mismo modo, y como puede observarse en la Figura 5.9, la resistencia de los materiales también lo hace siguiendo la misma tendencia (mayores pendientes).

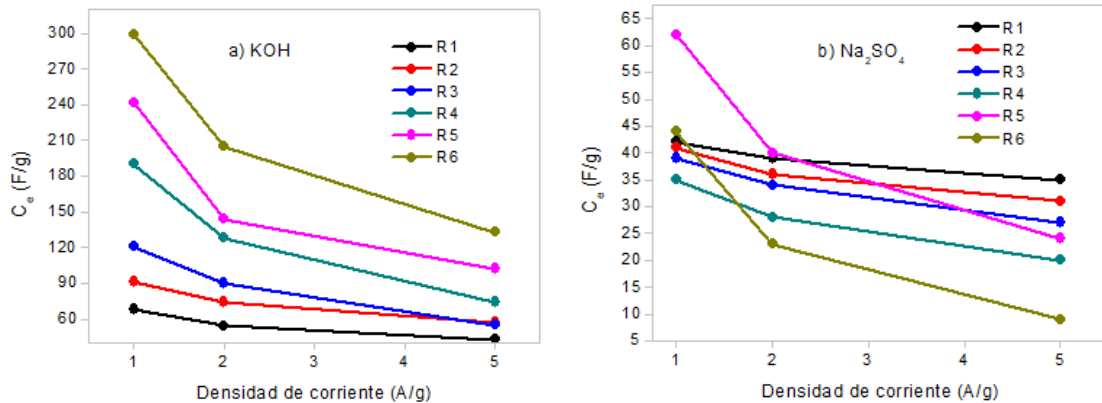


Figura 5.9. Evolución de la capacitancia específica de los materiales con la densidad de corriente para el electrolito KOH (izq.) y el electrolito Na₂SO₄ (dcha.).

Si se comparan las muestras R5 y R6 cuya diferencia como se vio anteriormente es la proporción óxido:grafeno, puede destacarse que el óxido es el que mayor contribución faradaica/pseudocapacitiva tiene sobre la capacitancia final mientras que el carbono le confiere soporte, y cierto comportamiento capacitivo atribuido a la presencia de la doble capa electroquímica, lo que reduce los cambios de volumen que puedan producirse en el proceso de carga y descarga y mejora la conductividad eléctrica.

La proporción entre el material grafénico y el óxido metálico (MO_x) debe llegar a un compromiso puesto que bajas cantidades de MO_x no sólo contribuyen poco a la capacitancia total, sino que incluso en algunos casos la disminuyen (R1) y altas cantidades, pueden dar elevados valores de capacitancia específica, pero pueden sufrir mayores reacciones irreversibles que con el tiempo disminuyan la capacitancia del material y aumenten su resistencia, reduciendo la vida útil del material. Este es el motivo por el que no se han estudiado porcentajes de MnO_2 en la muestra final mayores al 50%.

De forma comparativa, el electrolito básico permite obtener valores de capacitancia específica más elevados (mayores tiempos de ciclos de carga y descarga, Figura 5.9) que el electrolito neutro. El valor máximo de capacitancia específica obtenido es el de la muestra R6 en el electrolito acuoso KOH. Este fenómeno puede explicarse en base a la conductividad iónica y al radio iónico de los cationes de los electrolitos (Na^+ , K^+). En general, la conductividad iónica y la movilidad de los iones Na^+ es menor que la de los iones K^+ en disoluciones acuosas, lo que reduce la propagación de carga.²³⁵ De manera similar, los iones K^+ tienen menor radio de hidratación (3.31 Å) que los iones Na^+ (3.58 Å). Los iones de sodio tienen fuertes interacciones con el agua $\text{Na}^{\delta+}\text{-H}_2\text{O}^{\delta-}$ lo que les confiere dificultad de movimiento en el medio, disminuyendo la conductividad iónica y en algunos casos saturando los poros. Del mismo modo, el tamaño de los aniones SO_4^{2-} (258 pm) es bastante mayor que el de los aniones OH^- (133 pm), lo que dificulta también el transporte de los cationes sodio. Estos tamaños pueden contribuir a la existencia de una limitación por accesibilidad al poro del material. Todos estos efectos contribuyen a que la capacitancia específica de los materiales sea menor en el electrolito neutro.²³⁶

5.1.4. Conclusiones

Mediante la oxidación de MnSO_4 se prepararon diferentes nanomateriales híbridos formados por grafeno y “*nanorods*” de $\alpha\text{-MnO}_2$ en presencia de ultrasonidos y usando un polímero direccionador. La capacitancia específica y la respuesta electroquímica de los productos obtenidos varió en función de la proporción de óxido final y del electrolito

de las celdas electroquímicas. Los mejores resultados (299 F/g) se obtuvieron para una proporción másica 50:50 de los materiales en presencia de un electrolito básico de KOH 1 M.

Los rendimientos alcanzados no fueron del 100%, se generaron subproductos residuales que se debían eliminar del producto final mediante post-tratamientos que encarecen el proceso y algunas de las sales precursoras, como el MnSO_4 , podrían presentar problemas de toxicidad.

5.2. Síntesis de nanomateriales empleando disolventes eutécticos profundos

Los disolventes eutécticos profundos (DES), debido a sus propiedades únicas, han recibido un gran interés en diversos campos, entre los que se encuentra la nanotecnología. Estos elementos tienen un papel importante en la morfología y el tamaño de los nanomateriales que se sintetizan en ellos. Se ha reportado que los disolventes eutécticos profundos que contienen cloruro de colina (ChCl) tienen la capacidad de disolver un amplio rango de especies químicas, incluyendo los óxidos metálicos.^{237,238} Existe una gran variedad de disolventes eutécticos profundos. La Figura 5.10 recoge diferentes sales de amonio cuaternarias y diferentes donadores de enlaces de hidrógeno que suelen emplearse en la formación de estos disolventes.

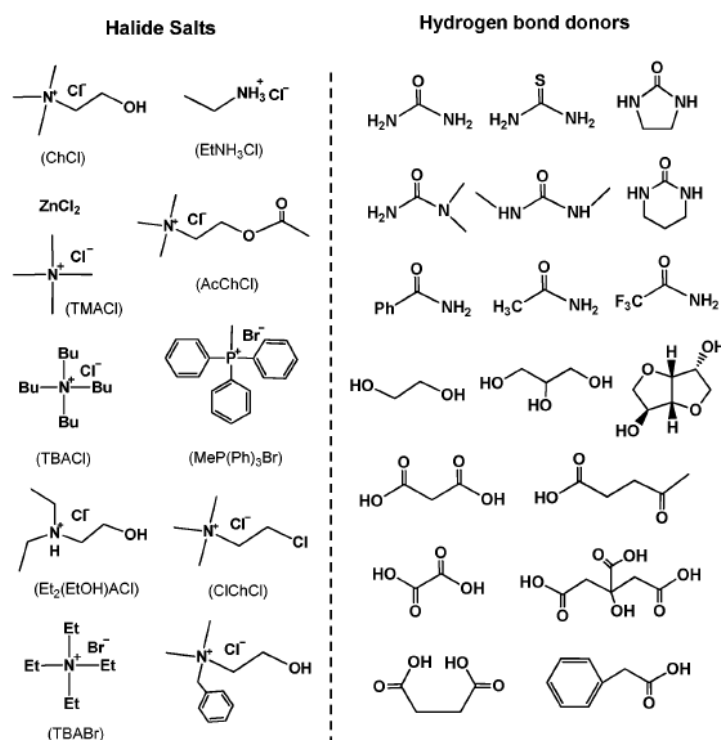


Figura 5.10. Estructuras típicas de sales de amonio y donadores de hidrógeno empleados para la síntesis de DES.

Las solubilidades más altas en los disolventes eutécticos profundos se corresponden con los óxidos más iónicos como el ZnO, de forma análoga a como ocurre en los disolventes ácidos. Los compuestos más covalentes como los óxidos de titanio apenas se disuelven.²³⁸

Para el trabajo llevado a cabo en este capítulo se seleccionó un disolvente de tres componentes, ChCl:glicerol:agua (proporción molar 1:2:1) como medio de síntesis. Si bien en trabajos anteriores²³⁹ han mostrado que al incorporar agua (W) a un DES compuesto por cloruro de colina y glicerol (G), ésta forma nuevos enlaces de hidrógeno con los otros dos componentes, debilitando las interacciones entre ellos y reduciendo la viscosidad del medio.^{240,241}

Como se expuso en el Capítulo 3. Descripción experimental, los estudios se llevaron a cabo disolviendo distintos óxidos metálicos comerciales, en concreto, Mn_3O_4 , MnO_2 y ZnO, en el disolvente eutéctico profundo seleccionado, seguido de la precipitación de las partículas de éstos mediante la adición de un antisolvente. El objetivo de esta síntesis fue la preparación de nanopartículas de los óxidos metálicos mencionados sobre grafeno C-300.

Para la preparación de los materiales se emplearon dos fuentes de energía en la etapa de precipitación: baño de US y sonda de US.

5.2.1. Estudio del efecto de la adición de agua en el comportamiento del disolvente eutéctico profundo

Para la preparación del DES se empleó un ratio molar de ChCl:G:W de 1:2:1. La mezcla se calentó a 80°C, formándose una disolución incolora.

A este disolvente se le aplicó un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con objeto de poder observar sus transiciones térmicas (Figura 5.11).

De acuerdo con su definición, un disolvente eutéctico profundo es un líquido a temperatura ambiente con un punto de congelación muy por debajo de los compuestos que forman la mezcla. El punto de congelación para el glicerol se encuentra en 17°C y para el cloruro de colina en 302°C.^{237,242}

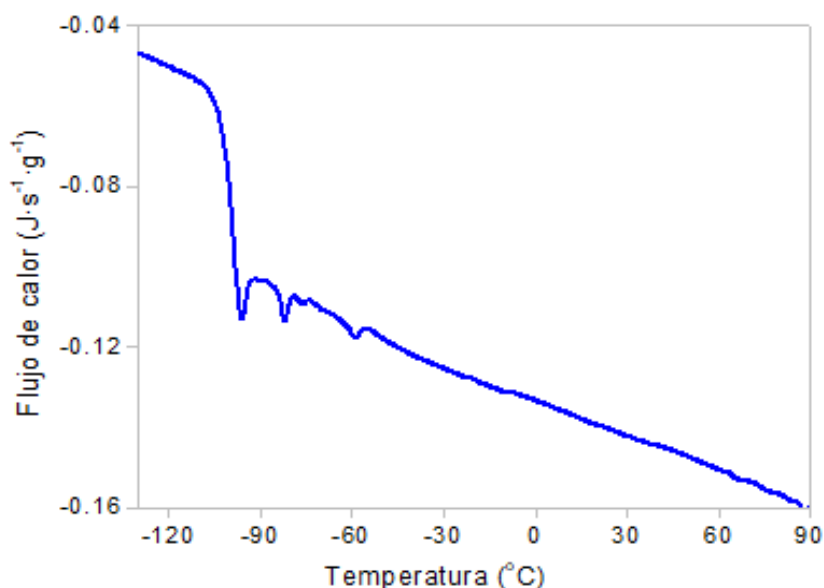


Figura 5.11. Curva DSC del DES ChCl:G:W (1:2:1).

La Figura 5.11 muestra diferentes señales, de las cuales destaca la que comienza a -102°C identificándose como la temperatura de transición vítrea del material. Esta temperatura es muy inferior a las temperaturas de fusión de los compuestos empleados para formar el DES. Por ello, puede afirmarse que, la mezcla formada por cloruro de colina, glicerol y agua en las proporciones indicadas da lugar a un DES.

Algunos autores han reportado que los DES diluidos con agua (hasta un 25% en masa) exhiben fuertes interacciones entre el agua-ChCl (grupos metilos) y agua-glicerol (grupos hidroxilos y metilenos) y una disminución de la fortaleza de la unión glicerol-cloruro de colina, manteniéndose el carácter eutéctico de la mezcla.²⁴³

5.2.2. DES ChCl:G:W (1:2:1)

Síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno/MnO₂

El MnO₂, como óxido metálico pseudocapacitivo, ha atraído mucha atención por su abundancia, bajo coste, alta capacitancia electroquímica y amplio rango de potencial en electrolitos acuosos, como se ha comentado anteriormente.²⁴⁴ Sin embargo, su baja conductividad eléctrica y la contracción/expansión del cristal durante los ciclos electroquímicos de carga/descarga reducen sus ciclos de vida. Una de las estrategias que se ha utilizado recientemente para superar estos inconvenientes es emplear una base compuesta por materiales carbonosos.

Las muestras de grafeno/MnO₂ se prepararon dispersando el óxido metálico comercial y el grafeno C-300 en el disolvente formado por ChCl:G:W (1:2:1) en presencia de distintas fuentes de ultrasonidos (sonda y baño). Su precipitación se promovió mediante la adición de etanol como antisolvente y los sólidos se filtraron y se trataron a 400°C en atmósfera inerte antes de caracterizarse. En la Tabla 5.3, extracto de la Tabla 3.5 del Capítulo 3. Descripción experimental, se recogen las muestras que van a discutirse en este apartado.

Tabla 5.3. Muestras sintetizadas de grafeno/MnO₂ en DES ChCl:G:W (1:2:1).

ID	MO _x	wt% G	Energía
G1	MnO ₂	50	Baño de US
G2	MnO ₂	50	Sonda de US

Composición y análisis morfológico

Con el objetivo de determinar la morfología y el tamaño de los óxidos de manganeso (IV) depositados sobre el grafeno, las muestras se observaron por microscopía electrónica de transmisión. La Figura 5.12 recoge las micrográficas de las muestras G1 y G2.

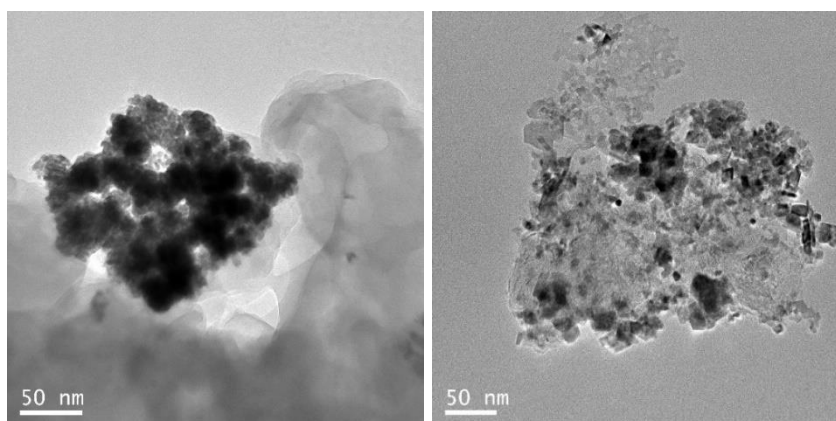


Figura 5.12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los nanomateriales de grafeno C-300/MnO₂. A la izquierda se muestra el material G2 y a la derecha, G1.

Se observa que el MnO₂ tiende a formar agregados sobre las láminas del grafeno en cualquiera de las muestras. Los agregados están formados por partículas de diferentes tamaños y formas poco definidas, pero en todos los casos menores a 100 nm. También puede destacarse que las partículas no se distribuyen de forma homogénea por las láminas.

Mediante análisis termogravimétrico se determinó que la cantidad de óxido incorporado en el nanomaterial G1 fue de un 48% y para G2 de un 50%.

Estructura cristalina y análisis textural

Con el fin de determinar la estructura cristalina de los óxidos metálicos depositados se analizaron las muestras por difracción de rayos X. A modo de ejemplo, en la Figura 5.13 se muestra un difractograma para una de las muestras estudiadas, G2. El difractograma del nanomaterial G1 fue idéntico.

En el análisis del difractograma los distintos picos que aparecen se corresponden con la fase cristalina β -MnO₂ (JCPDS No 24-0735). Además de los picos correspondientes al óxido, se observa un pico a $2\theta = 26^\circ$ que se atribuye al grafito y por tanto a la base carbonosa. Todos los picos son intensos y están bien definidos lo que es característico de muestras altamente cristalinas.

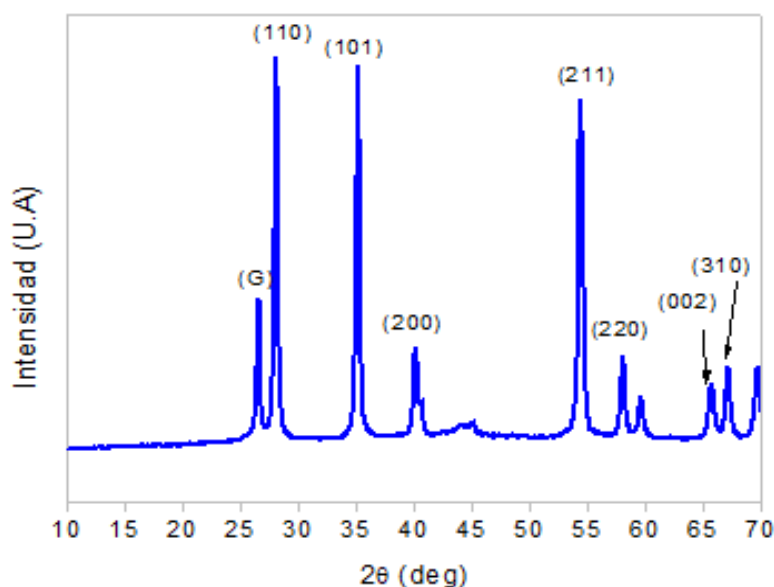


Figura 5.13. Difractograma del nanomaterial G2: grafeno C-300/MnO₂.²⁴⁵

La superficie específica del mismo material se determinó a partir de mediciones de adsorción/desorción de N₂. Los ensayos revelaron un área de superficie específica de 120 m²/g. Si se compara el valor obtenido con el área calculada para el grafeno C-300, que era de 281 m²/g puede verse que existe una gran diferencia. La superficie disponible se reduce al incorporar sobre el soporte carbonoso nanopartículas de MnO₂ que además sufren aglomeraciones, provocando el bloqueo de poros.

Caracterización electroquímica como electrodo de las muestras C-300/MnO₂

La respuesta electroquímica de los materiales de electrodo formados por MnO₂ depositado sobre grafeno C-300 se ha estudiado en presencia del electrolito neutro, Na₂SO₄ 1 M y en presencia del electrolito básico, KOH 1 M. Las medidas electroquímicas fueron realizadas en una celda de 3 electrodos, en la que el electrodo de trabajo fue el electrodo preparado, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl y el contraelectrodo un hilo de platino enrollado en espiral para aumentar su superficie. En la Figura 5.14 se representan las voltametrías cíclicas a 5 mV/s obtenidas para la muestra G2 en KOH (a) y Na₂SO₄ (b) como electrolitos. Estas medidas se han comparado con las CV del grafeno C-300 (material de partida). Los datos obtenidos del material G1 no se muestran ya que la respuesta electroquímica fue igual.

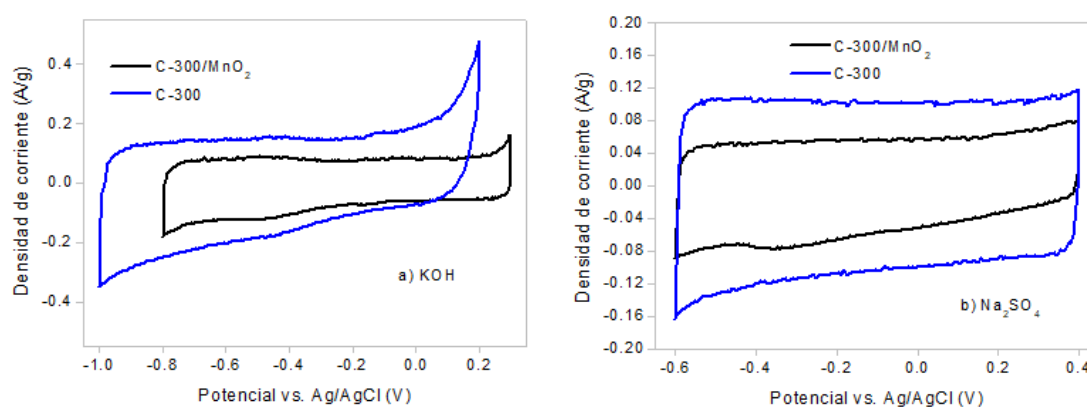


Figura 5.14. Voltametrías cíclicas obtenidas para la muestra grafeno C-300/MnO₂, G2 y el material de referencia (grafeno C-300) a) en KOH 1 M y b) en Na₂SO₄ 1 M.

Respecto al grafeno se observan dos diferencias principales:

- Una disminución de la densidad de corriente, y, por tanto, de la capacitancia del material cuando se incorpora MnO₂.
- Desplazamiento de la ventana de voltaje de trabajo hacia potenciales positivos cuando se emplea KOH 1 M como electrolito. Cuando el grafeno está dopado con un óxido de manganeso trabaja mejor a potenciales más positivos que el grafeno solo, y podría emplearse en condensadores híbridos como electrodo positivo.

Cuando el electrodo se estudia en el electrolito alcalino (KOH) las voltametrías cíclicas no presentan picos como ocurría en el caso del MnO₂ comercial (ver Capítulo 4. Caracterización de Materias Primas) o en los nanomateriales G/MnO₂ obtenidos en la síntesis por oxidación/precipitación de precursores y muestran una forma similar a la

obtenida con carbones (doble capa electroquímica). El principal mecanismo de almacenamiento energético del nanomaterial compuesto es pseudocapacitivo.

En el caso de los electrodos de MnO_2 , una respuesta similar a los carbones surge de las reacciones de origen faradaico, las cuales implican el paso de carga a través de la doble capa. Esta pseudocapacidad se debe a reacciones faradaicas rápidas y reversibles que se han demostrado en muchos estudios, y que implican la transferencia electrónica entre Mn^{4+} y Mn^{3+} en el sólido, y la correspondiente inserción de cationes, H^+ o C^+ ($\text{C}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$, etc.), del electrolito.²⁴⁶ Esta respuesta es similar a la observada cuando se evaluó el comportamiento de los nanomateriales formados por GP500/ MnO_2 el el electrolito Na_2SO_4 de la síntesis anterior (Apartado 5.2.1).

El electrodo medido en el electrolito neutro (Na_2SO_4) presenta un comportamiento bastante capacitivo como se deduce de la forma de la curva CV, aunque es posible discernir la presencia de un pequeño hombro en torno a -0.35 V, indicativo de un comportamiento pseudocapacitivo, pero prácticamente despreciable frente al mecanismo de doble capa aportado por el grafeno.

Además, el comportamiento de la muestra también se evaluó a partir de medidas galvanostáticas de carga y descarga del material en ambos electrolitos, a baja densidad de corriente de 1 A/g. Como referencia también se ha incluido el grafeno C-300 sin el óxido metálico (Figura 5.15).

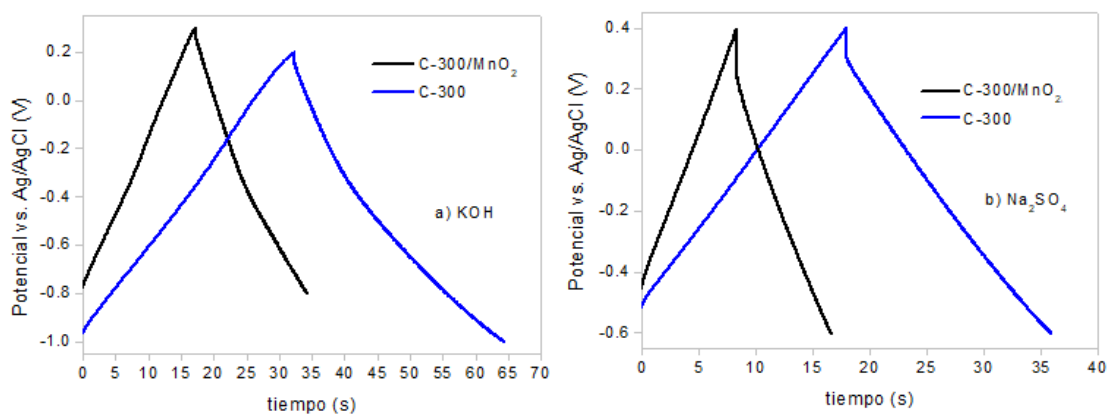


Figura 5.15. Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 A/g del material de electrodo grafeno C-300/ MnO_2 , G2 y el material de referencia (grafeno C-300) a) en KOH 1 M y b) en Na_2SO_4 1 M.

Se puede ver que los perfiles de las medidas realizadas en el electrolito KOH son triangulares con una ligera curvatura, resultado de la contribución pseudocapacitiva.

Cuando las medidas se realizaron en Na_2SO_4 , la pendiente de las curvas es totalmente recta, de donde puede indicarse la reacción solo del material carbonoso.

Los valores de capacitancia específica de la muestra se calcularon a partir de la pendiente de la descarga del segundo ciclo y se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Resultados de capacitancia específica calculados a 1 A/g para el material de electrodo grafeno C-300/ MnO_2 , G2 y el material de referencia (grafeno C-300) en KOH 1 M y en Na_2SO_4 1 M.

ID	C _e (F/g)	
	KOH (1 M)	Na ₂ SO ₄ (1 M)
Grafeno C-300	34	25
G2	20	12

Al incorporar el óxido de manganeso sobre el material carbonoso la capacitancia se reduce en casi un 50% cuando se emplea un electrolito neutro. Esta disminución puede atribuirse a varias causas: por un lado, las partículas de MnO_2 son de tamaño pequeño, pero están presentes en forma de aglomeraciones y mal distribuidas por el material, reduciendo la superficie específica disponible para los mecanismos electroquímicos de 281 m²/g a 120 m²/g. Por otra parte, el óxido es muy cristalino y presenta una fase poco activa electroquímicamente ($\beta\text{-MnO}_2$), que dificulta la intercalación de los iones del electrolito en su estructura, además de adicionar resistencia al electrodo.²¹⁵ Por tanto, fundamentalmente la capacitancia observada se debe básicamente al mecanismo de doble capa del grafeno empleado como soporte.

Los resultados para la muestra G1, preparada en el baño de ultrasonidos fueron muy similares en todos los aspectos a los observados para el material G2. Para el nanomaterial G/ MnO_2 preparado en DES puede aseverarse que el proceso empleado para la síntesis no ejerce ninguna influencia sobre las propiedades del producto final.

Finalmente, para tener una mejor perspectiva de los resultados obtenidos, se realiza una comparación con resultados ya informados en la literatura, Tabla 5.5.

Como se puede ver, los resultados en el caso de la muestra C-300/ MnO_2 son mucho menores que los valores reportados en la literatura en el mismo electrolito. Esto puede originarse por la distribución desfavorable y el tamaño no uniforme de las partículas de óxido de manganeso en la superficie de los copos de grafeno, así como por la fase del óxido de manganeso ($\beta\text{-MnO}_2$). Por lo tanto, para poder mejorar el rendimiento del nanomaterial, es necesario alterar las condiciones de síntesis con el fin de obtener una

fase cristalina activa electroquímicamente deseada y tamaños de partícula más pequeños y bien distribuidos en la superficie grafénica.

Tabla 5.5. Comparación de las propiedades electroquímicas de la muestra C-300/MnO₂ con materiales bibliográficos.

Muestra	Electrolito	C _e (F/g)	Ventana potencial (V)	Régimen de descarga	Referencia
Óxido de grafeno reducido/MnO ₂ (birnesita)	1 M (Na ₂ SO ₄)	242	1.0	1 A/g	247
Grafeno/nanoesferas de α-MnO ₂	1 M (Na ₂ SO ₄)	320	1.0	5 mV/s	248
Pétalos gráficos recubiertos con MnO ₂	1 M (Na ₂ SO ₄)	497	1.0	10 mV/s	249
Grafeno/nanoflores MnO ₂	1 M (Na ₂ SO ₄)	320	0.9	0.5 mV/s	250
C-300/MnO ₂	1 M (Na ₂ SO ₄)	12	1.0	1 A/g	

Síntesis de nanomateriales compuestos por grafeno/Mn₃O₄

Las muestras de grafeno/Mn₃O₄ se prepararon en el disolvente eutéctico ChCl:G:W (1:2:1) tanto en baño de ultrasonidos como en presencia de una sonda (Tabla 5.6, extracto de la Tabla 3.5 del Capítulo 3. Descripción Experimental). Como antisolvente se empleó etanol. Se realizó un tratamiento térmico a las muestras a 400°C en atmósfera inerte.

Tabla 5.6. Muestras de grafeno/Mn₃O₄ sintetizadas en DES ChCl:G:W (1:2:1).

ID	MO _x	wt% G	Energía
G3	Mn ₃ O ₄	50	Baño de US
G4	Mn ₃ O ₄	50	Sonda de US

Composición y análisis morfológico

La estructura y las dimensiones de los productos preparados se estudiaron en primer lugar mediante TEM y TGA. La Figura 5.16 muestra las imágenes de microscopía de las muestras de C-300/Mn₃O₄, G3 y G4.

Como puede verse, las muestras son extremadamente heterogéneas, con tamaños de partículas de Mn₃O₄ de varias μm. En la Figura 5.16 también pueden distinguirse láminas de grafeno, pero ligeramente aisladas de las partículas metálicas.

Mediante análisis termogravimétrico se confirmó que la cantidad de óxido metálico incorporada a la base carbonosa fue de un 49% para el caso de G3 y 54% para la muestra G4.

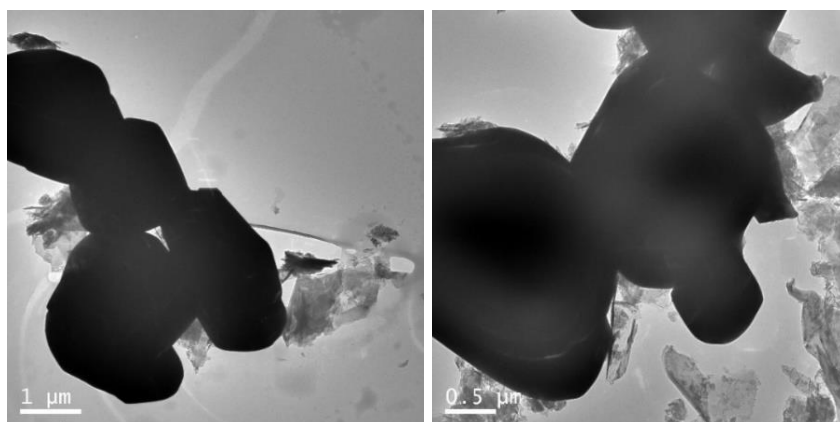


Figura 5.16. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los nanomateriales de grafeno C-300/Mn₃O₄. A la izquierda se muestra el material G4 y a la derecha el G3.

Estructura cristalina y análisis textural

Las muestras sintetizadas se analizaron por difracción de rayos X con el fin de determinar la fase cristalina del óxido. En la Figura 5.17 se muestra un difractograma para una de las muestras estudiadas, G4. Para el otro nanomaterial, G3, los picos fueron idénticos.

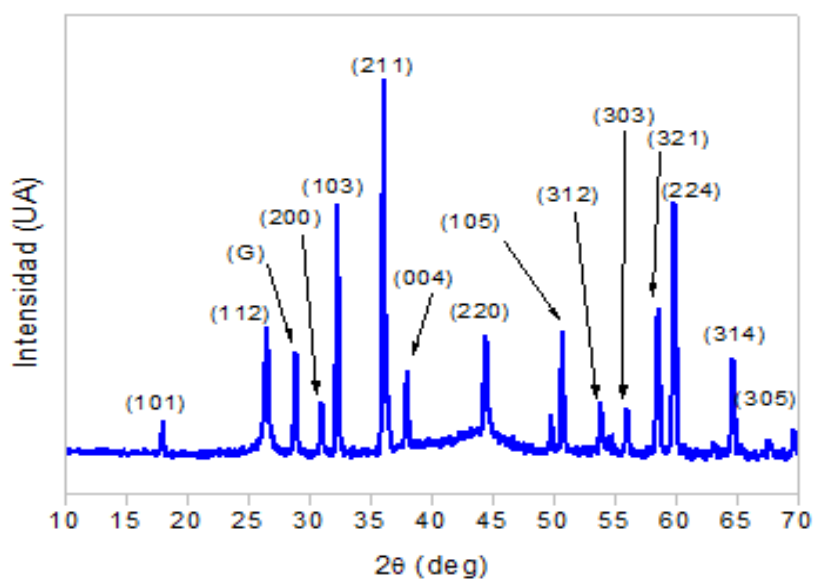


Figura 5.17. Difractograma del nanomaterial G4: C-300/Mn₃O₄.

Los patrones correspondientes de DRX mostrados en la Figura 5.17 revelan la estructura cristalina de fase hausmanita (JCPDS No. 18-0803) para las muestras de óxido de manganeso (II, III) preparadas, además de los picos correspondientes a las estructuras gráficas del grafeno empleado, C-300. Cabe destacar, que no existen picos correspondientes a hidróxidos u otras impurezas.

Las medidas de adsorción/desorción de N_2 revelaron una superficie específica tan baja como $64 \text{ m}^2/\text{g}$, mucho menor que la del grafeno de partida ($281 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto concuerda con los resultados de microscopía, lo cual sugiere que la superficie aportada por el óxido es despreciable en comparación con la del grafeno y que, incluso las grandes partículas del MO_x reducen enormemente el valor de este parámetro del grafeno original.

Caracterización electroquímica como electrodo de las muestras C-300/ Mn_3O_4

Los electrodos de trabajo formados por el material activo (C-300/ Mn_3O_4), negro de carbono y PTFE depositados sobre espuma de níquel como colector de corriente se prepararon siguiendo el procedimiento expuesto en el Capítulo 3. Descripción experimental. Su comportamiento electroquímico se evaluó en una disolución de hidróxido sódico (KOH) 1 M como electrolito y en una celda de tres electrodos.

En la Figura 5.18 se muestran las señales de las voltametrías cíclicas de las muestras formadas por C-300/ Mn_3O_4 , así como la voltametría del grafeno a una velocidad de barrido de 5 mV/s . Los resultados se muestran para el material G3, ya que el material G4 mostró características similares.

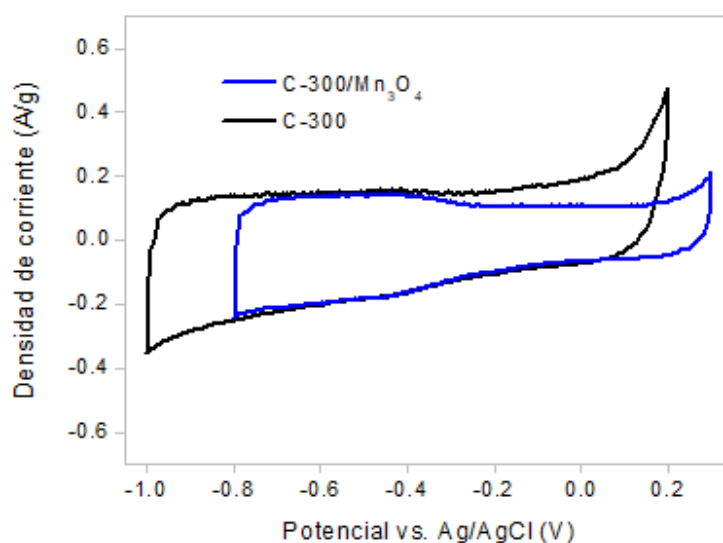


Figura 5.18. Voltametrías cíclicas de la muestra C-300/ Mn_3O_4 , G4 y el material de referencia (grafeno C-300), a 5 mV/s .

La voltametría cíclica del nanomaterial sintetizado no muestra picos de pseudocapacidad claros en el rango potencial analizado. El mecanismo predominante de almacenamiento energético es por doble capa electroquímica aportado por el grafeno. El óxido metálico en este caso contribuye al desplazamiento de la ventana de potencial de trabajo hacia potenciales positivos. Puede observarse un estrechamiento de la curva de voltametría en potenciales positivos que podría deberse a bloqueo de poros, produciendo una disminución de la superficie disponible.¹⁸²

El almacenamiento de cargas en la muestra también se evaluó mediante medidas galvanostáticas de carga y descarga. La Figura 5.19 representa los perfiles de carga/descarga para una densidad de corriente de 1 A/g.

Como puede observarse en la Figura 5.19, los perfiles son triangulares, lo cual concuerda con los perfiles característicos de doble capa observados en las curvas voltamétricas. A partir de la descarga se calcula la capacitancia específica del material (G4): 27 F/g. Este valor es prácticamente igual al del grafeno sin modificar con óxido metálico.

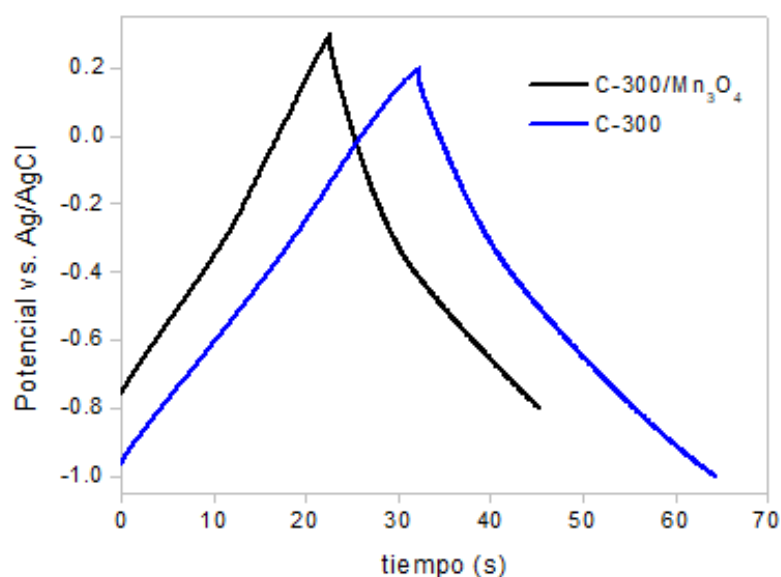


Figura 5.19. Medidas galvanostáticas obtenidos a 1 A/g del material de electrodo grafeno C-300/Mn₃O₄, G4 y el material de referencia (grafeno C-300).

Los resultados obtenidos con el nanomaterial G3 fueron similares a los mostrados para el G4. La síntesis con la sonda y con el baño ultrasónicos una vez más vuelve a dar resultados sin grandes diferencias. Parámetros como la morfología, tamaños, y fases cristalinas de los óxidos metálicos obtenidos en ambos casos no varían.

Los resultados obtenidos se compararon con algunos valores bibliográficos, listados en la Tabla 5.7, que sugieren que el material estudiado exhibe propiedades moderadas como material de electrodo.

Tabla 5.7. Comparación de las propiedades electroquímicas de la muestra C-300/Mn₃O₄ con materiales bibliográficos.

Muestra	Electrolito	C _e (F/g)	Ventana potencial (V)	Régimen de descarga	Referencia
Grafeno/nanocristales de Mn ₃ O ₄	2 M (KOH)	236	0.9	1 A/g	251
Mn ₃ O ₄ cúbicas	6 M (KOH)	667	0.7	1 mV/s	252
MWCNT/Mn ₃ O ₄	1 M (KOH)	300	0.6	5 mV/s	253
C-300/Mn ₃ O ₄	1 M (KOH)	27	1.0	1 A/g	

Estos resultados derivan de la presencia de partículas grandes de óxido de metal en las que el núcleo de la muestra no participa en las reacciones faradaicas y, por lo tanto, la capacitancia específica se reduce drásticamente en comparación con las nanopartículas de pequeño tamaño bien distribuidas que se presentan en la literatura. Además, el análisis de DRX mostró que las partículas sintetizadas eran de una cristalinidad elevada en detrimento de las propiedades electroquímicas.

Síntesis de nanomaterial compuesto por grafeno/ZnO

El óxido de zinc es un material ampliamente usado por sus propiedades ópticas y antimicrobianas. Dadas sus buenas propiedades y su fácil crecimiento en diferentes sustratos, múltiples autores²⁵⁴ lo han considerado un material de electrodo de supercondensadores interesante.^{198,255}

De manera análoga a las muestras de óxidos de manganeso, el nanomaterial formado por grafeno C-300 y ZnO comercial se preparó con el disolvente eutéctico seleccionado en presencia de ultrasonidos, en este caso solo con baño y se precipitó con etanol. Al igual que en los otros casos, posteriormente se realizó un tratamiento térmico a la muestra en atmósfera inerte a 400°C. De todas las muestras preparadas se ha escogido una muestra representativa (G5) para presentar las propiedades más destacables de estos materiales.

Tabla 5.8. Muestras sintetizadas de grafeno/ZnO en DES ChCl:G:W (1:2:1).

ID	MO _x	wt% G	Energía
G5	ZnO	50	Baño US

Composición y análisis morfológico

Como en los casos anteriores, el nanomaterial preparado se analizó en primer lugar mediante microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes se muestran en la Figura 5.20.

Las observaciones de las imágenes del TEM revelan la producción de una gran cantidad de partículas de diversas morfologías y tamaños en un rango comprendido entre 100-200 nm. Las partículas de óxido presentan aglomeraciones y no están homogéneamente distribuidas por la base grafénica.

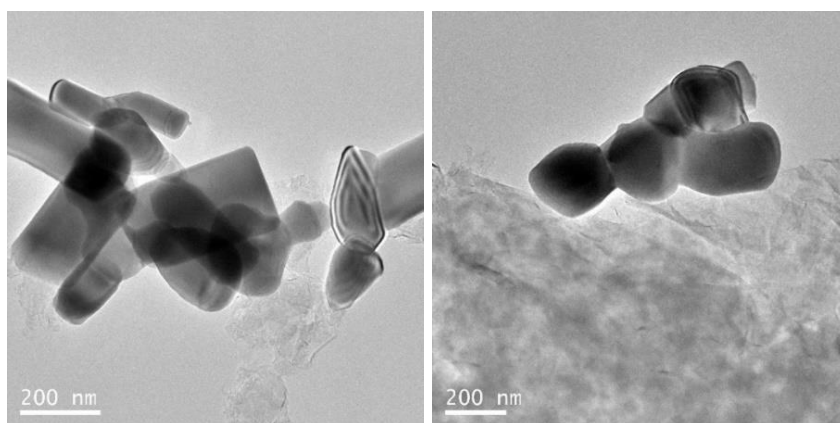


Figura 5.20. Imágenes de TEM de la muestra C-300/ZnO.

A partir de un análisis termogravimétrico se determinó que la cantidad incorporada de óxido en el soporte de grafeno fue del 49%.

Estructura cristalina y análisis textural

En la Figura 5.21 se recogen los diagramas de difracción de rayos X para el nanomaterial de grafeno C-300/ZnO.

Se observa un difractograma similar al obtenido con el óxido de zinc comercial, característico de materiales altamente cristalinos que permiten identificar todos los picos y asociarlos a la estructura cristalina wurtzita (JCPDS No. 36-1451). También destaca la presencia de dos picos a $2\theta = 26^\circ$ y a $2\theta = 55^\circ$ que se atribuyen al grafeno, en concreto los planos (002) y (004). No existen picos que puedan atribuirse a otros compuestos.

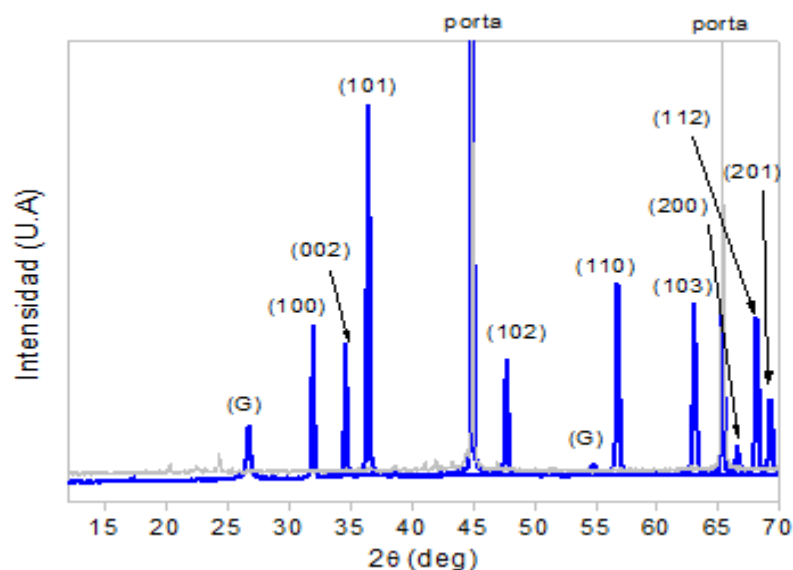


Figura 5.21. Patrón de difracción de rayos X de la muestra C-300/ZnO.

La superficie específica se determinó a partir de mediciones de adsorción/desorción de N_2 . A partir de los análisis se determinó que la muestra poseía una superficie específica de $109 \text{ m}^2/\text{g}$. La superficie disponible se reduce más de la mitad ($281 \text{ m}^2/\text{g}$) al incorporar sobre el soporte carbonoso nanopartículas de ZnO.

Caracterización electroquímica como electrodo de las muestras C-300/ZnO

La caracterización electroquímica se realizó empleando KOH 1 M como electrolito, debido a la estabilidad del óxido de zinc depositado en este medio. Como en el resto de las muestras, las medidas se llevaron a cabo en una celda de 3 electrodos, en la que el electrodo de trabajo fue el material grafénico con el óxido de zinc depositado, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl y el contraelectrodo un hilo de platino enrollado en espiral.

A continuación, en la Figura 5.22 se expone la curva voltamétrica del electrodo C-300/ZnO y la curva ciclovoltamétrica del grafeno C-300, ambas realizadas a una velocidad de barrido de 5 mV/s .

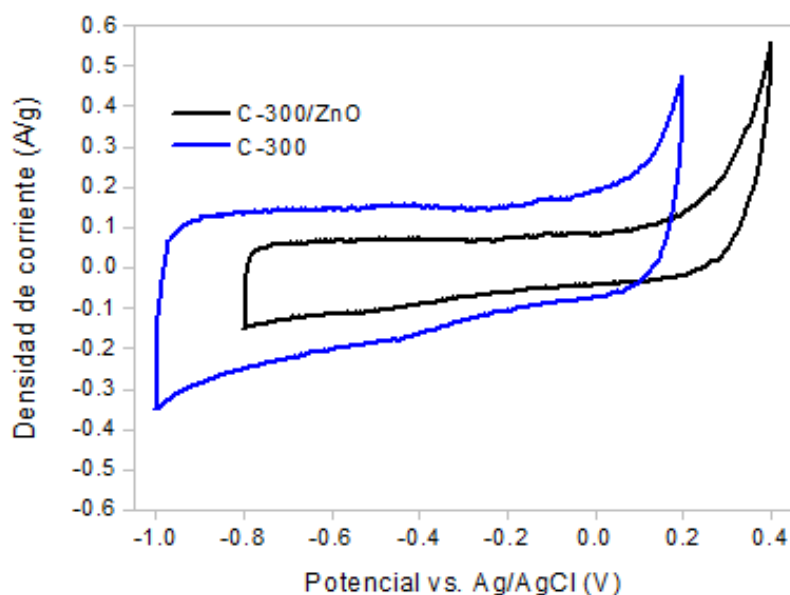


Figura 5.22. Voltametrías cíclicas obtenidas para la muestra grafeno C-300/ZnO, G5 y el material de referencia (grafeno C-300).

Para el electrodo C-300/ZnO, pueden observarse dos pequeños hombros a -0.5 y a -0.15 V, causadas por reacciones redox del ZnO. Este proceso depende de la intercalación y deintercalación de los iones K^+ del electrolito en el óxido. Estas reacciones del zinc contribuyen a la capacitancia total con pseudocapacitancia.¹⁹⁸ La curva exhibe una forma rectangular cercana a un rectángulo, revelando un buen comportamiento capacitivo por el mecanismo de la formación de la doble capa electroquímica del grafeno. Ahora bien, la presencia del óxido de zinc lleva a la obtención de curvas de voltametría cíclica con un área menor que las que se obtenían con el grafeno sin óxido metálico, lo que se traduce en un detrimento de las propiedades electroquímicas del material.

En la Figura 5.23 se recogen los resultados galvanostáticos obtenidos a baja densidad de corriente (1 A/g).

Se observa una ligera distorsión en las pendientes de las curvas de carga/descarga, lo cual está de acuerdo con los hombros anchos y poco intensos de las CV, atribuidos a posibles procesos pseudocapacitivos, posiblemente de la base carbonosa.

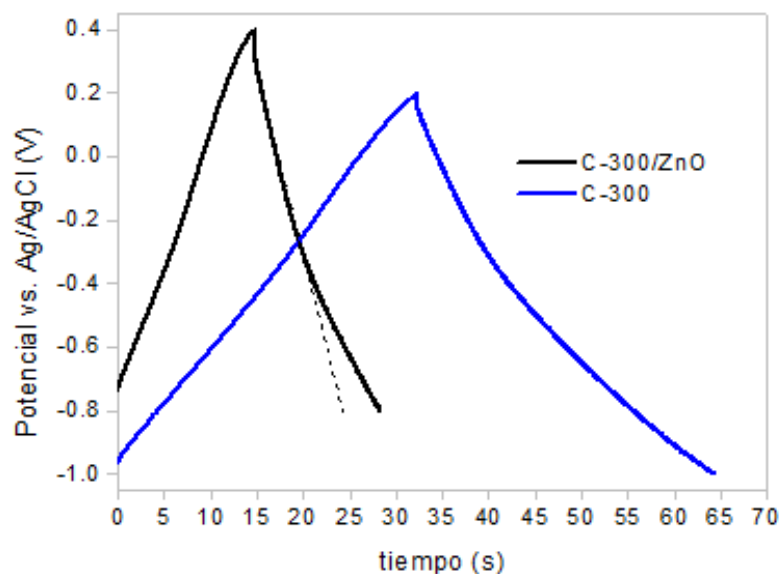


Figura 5.23. Curvas galvanostáticas obtenidos a 1 A/g del material de electrodo grafeno C-300/ZnO, G5 y el material de referencia (grafeno C-300).

A partir de estas medidas se calculó, de la pendiente de la curva de descarga del segundo ciclo, la capacitancia específica de la muestra: 15 F/g. Este valor se corresponde con la mitad de la capacitancia específica medida en el grafeno C-300. Esta disminución puede ser debida a la mala distribución del MO_x por el material y al tamaño de las partículas que reducen la superficie específica, impidiendo que los iones difundan a través de la red para dar lugar a los mecanismos de almacenamiento energético.

En la Tabla 5.9 se proporciona una comparación de la capacitancia específica del presente trabajo con otros materiales informados.

Tabla 5.9. Comparación de las propiedades electroquímicas de la muestra grafeno C-300/ZnO con materiales bibliográficos.

Muestra	Electrolito	C_e (F/g)	Ventana potencial (V)	Régimen de descarga	Referencia
GNS/ZnO	1 M (KOH)	38.6	0.8	5 mV/s	256
Aerogel de carbono/ZnO	6 M (KOH)	25	1.0	10 mV/s	254
Grafeno/ZnO	1 M (KOH)	122.4	0.8	5 mV/s	257
CNT funcionalizados/ZnO	0.1 M TBAPC/DMF	59	1.2	5 mV/s	258
C-300/ZnO	1 M (KOH)	15	1.2	1 A/g	

Observando los valores de capacitancia obtenidos, y comparándolos con la bibliografía expuesta, el material preparado tiene un bajo rendimiento electroquímico.

Este resultado se ha atribuido a la pobre distribución de las nanopartículas de ZnO sobre las láminas del material carbonoso, así como al gran tamaño de éstas y a su baja actividad electroquímica.

Comparación de resultados

En resumen, diferentes muestras fueron analizadas electroquímicamente en disoluciones acuosas con el fin de aplicarlas como material de almacenamiento energético. En base a los resultados obtenidos, la muestra C-300 como material de referencia mostró una capacitancia específica de 34 F/g cuando se aplicó una densidad de corriente de 1 A/g. Las muestras de grafeno C-300 y óxidos metálicos de MnO₂, Mn₃O₄ y ZnO, presentaron valores de capacitancia específica de 12, 27 y 15 F/g, respectivamente (Tabla 5.10).

Tabla 5.10. Comparación de los distintos materiales obtenidos como material de electrodo de supercondensadores, mediante la síntesis en disolventes eutécticos profundos.

Muestra	Electrolito	C _e (F/g)	Ventana potencial (V)	Régimen de descarga	Área específica (m ² /g)
C-300	1 M (KOH)	34	1.2	1 A/g	281
C-300/MnO ₂	1 M (KOH)/1M Na ₂ SO ₄	20/12	1.0	1 A/g	120
C-300/Mn ₃ O ₄	1 M (KOH)	27	1.0	1 A/g	64
C-300/ZnO	1 M (KOH)	15	1.2	1 A/g	109

En general para las muestras estudiadas, los valores de capacitancia obtenidos son bajos y se perjudica la capacitancia del grafeno. En función de las imágenes TEM provistas, los nanomateriales formados por Mn₃O₄ y ZnO están compuestos por partículas grandes de óxido de metal unidos a las escamas de grafeno de forma no homogénea, obstaculizando los efectos sinérgicos esperados. Aún así, el compuesto C-300/Mn₃O₄ es el material más activo electroquímicamente de los óxidos estudiados, ya que, aún teniendo una menor área superficial, es el que mayor capacitancia específica presenta. En el caso del MnO₂, aunque la distribución de las partículas es mejor que la del resto de los materiales preparados, las partículas de óxido metálico poseen un amplio rango de tamaños y se colocan en algunas regiones de las láminas de grafeno. Además, el grado de cristalinidad de esta muestra y su fase cristalina no son las más activas en cuanto a propiedades electroquímicas.²¹⁵

Cabe mencionar que, de acuerdo con informes anteriores en la literatura, el tamaño y la morfología de los óxidos metálicos pueden afectar significativamente su comportamiento electroquímico y a su capacidad de almacenamiento de energía. Los tamaños de partícula más pequeños darán como resultado áreas superficiales específicas más altas que aumentarán la interfaz electrodo/electrolito y, por lo tanto, facilitarán las reacciones redox responsables del almacenamiento de carga.

En base a la comparación realizada con otros trabajos informados previamente en la bibliografía sobre materiales similares, las muestras poseen actividad electroquímica baja-moderada como materiales de electrodo de supercondensadores. Esto puede deberse a (i) la falta de grupos funcionales superficiales en las capas de grafeno que da como resultado una menor infiltración y difusión de los iones electrolito; la existencia de tales grupos también puede ayudar a una mejor distribución de nanopartículas de óxido metálico (en detrimento de la conductividad del material) en las rutas de síntesis química húmeda, (ii) conductividad moderada de las muestras, y (iii) distribución no uniforme de partículas de óxido metálico en la superficie o formación de partículas aisladas y existencia de partículas de óxido aglomerado en las muestras. Como el material de referencia (C-300) muestra propiedades drásticamente inferiores en comparación con óxidos de grafeno reducido u otros materiales carbonosos (por ejemplo, CNT), parece razonable cambiar el soporte de carbono por una muestra con mejor capacidad de almacenamiento de energía. En el resto de las síntesis realizadas en el marco de la tesis doctoral se sintetizaron nanomateriales empleando grafeno GP-500 y óxido de grafeno reducido (rGO).

Con objeto de comprender los resultados anteriormente descritos, se ha analizado la solubilidad de los óxidos metálicos en los DES mediante medidas de turbidez de las disoluciones preparadas.

Si se compara el tamaño de las partículas de los óxidos metálicos obtenidos en las muestras con los materiales comerciales de partida (ver Capítulo 4. Caracterización de materias primas: Figura 4.25; Figura 4.31; Figura 4.38), puede observarse que no hay grandes diferencias en cuanto a morfologías, aglomeración o tamaño. Tras realizar un estudio extensivo, puede determinarse que la solubilidad que se consigue de los MO_x en el disolvente eutéctico profundo estudiado, $\text{ChCl}:\text{G}:\text{W}$ (1:2:1) es baja, produciéndose fundamentalmente procesos de dispersión durante la síntesis.

En trabajos anteriores se ha observado que, al aplicar una energía de ultrasonidos a partículas de óxidos metálicos dispersos en disoluciones acuosas, el tamaño de partícula puede reducirse un máximo de un 15% y solo durante los 10 primeros minutos

de tratamiento.^{259,260} Las nanopartículas comerciales de óxidos metálicos no pueden desagregarse en nanopartículas primarias independientemente de la sonicación o presencia de dispersantes, puesto que tienden a agregarse una vez hidratadas.²⁶¹

A continuación (Figura 5.24) se presenta un ensayo de análisis de turbidez realizado para suspensiones de ZnO y de Mn₃O₄ en el disolvente eutéctico empleado (ChCl:G:W), a diferentes tiempos de sonicación. La turbidez no se midió en el caso de MnO₂ puesto que este material es muy denso y no da lugar a suspensiones homogéneas que permitan la medición.

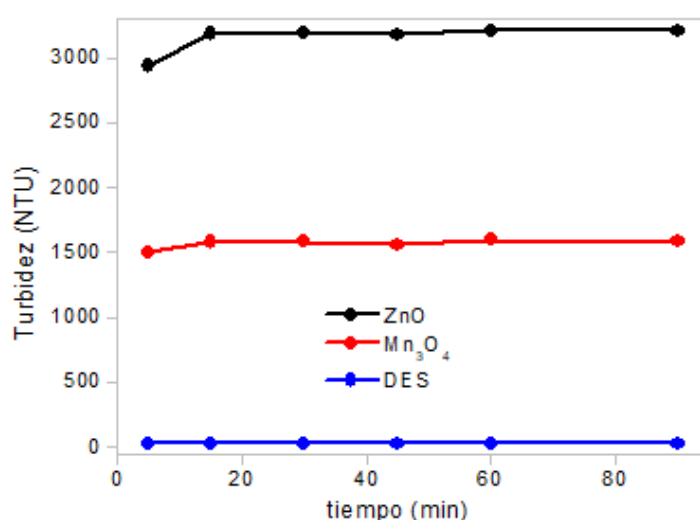


Figura 5.24. Evolución de la turbidez de las suspensiones preparadas de ZnO y Mn₃O₄ en ChCl:G:W (1:2:1) y del propio disolvente con el tiempo de sonicación.

La turbidez se define como la reducción de la transparencia de un líquido causada por la presencia de materia no disuelta,²⁶² por lo que valores altos de esta variable indican la presencia de material no disuelto. Como puede observarse, la turbidez de la muestra tras 1.5 h de ensayo apenas varía respecto al valor inicial, lo que indica la presencia de las partículas iniciales en dispersión. La concentración fue para ambos ensayos de 1 g/L.

Puede concluirse que el empleo de disolventes eutécticos profundos para la síntesis de nanopartículas es un proceso relativamente sencillo, que emplea disolventes inocuos, reutilizables y relativamente baratos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la solubilidad de los óxidos metálicos depende de los componentes de las mezclas eutécticas y que es un parámetro fundamental para obtener rendimientos altos hacia las nanopartículas. También, es importante destacar que estos disolventes tienen

viscosidades superiores a las disoluciones acuosas comúnmente empleadas, dificultando las mezclas, y necesitando una cantidad de energía para su homogeneización.

5.2.3. DES Ácido malónico:ChCl (1:1)

Vistos los bajos valores de solubilidad de los óxidos metálicos en el disolvente eutéctico profundo formado por glicerol y cloruro de colina, se seleccionó un nuevo DES: ácido malónico:cloruro de colina (1:1). En la Tabla 3.4 del Capítulo 3. Descripción experimental, pueden verse los valores de solubilidad de los distintos óxidos metálicos en este disolvente y se observa que, en comparación con otros disolventes de la misma familia, los valores son elevados.

Para las síntesis en este medio, se siguió el mismo procedimiento que para el DES compuesto por glicerol, cloruro de colina y agua: se disolvió el MO_x en el solvente empleando ultrasonidos, se dispersó el grafeno y se adicionó etanol como antisolvente. Los materiales obtenidos fueron sometidos a análisis termogravimétricos con el fin de conocer la composición másica de los mismos. Las curvas TGA de todas las muestras sintetizadas con este disolvente y antisolvente presentaron la forma que se presenta en la Figura 5.25. Alrededor de los 750°C , todo el grafeno se descompone y el % de material que queda remanente, alrededor del 1%, corresponde al MO_x . Este análisis es indicativo de que no existe óxido metálico en el nanomaterial sintetizado.

Los óxidos metálicos estudiados se disuelven completamente en el disolvente eutéctico profundo compuesto de malónico (AM) y cloruro de colina y no precipitan tras la adición del etanol como antisolvente.

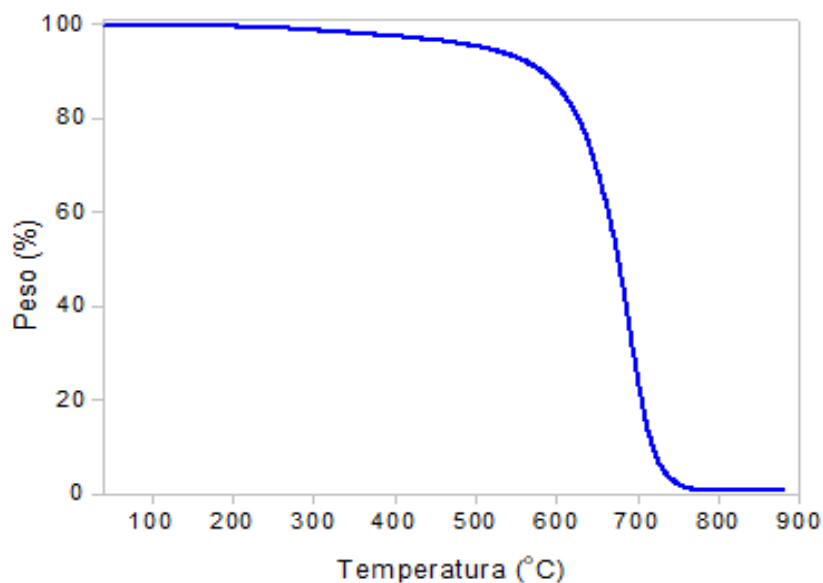


Figura 5.25. Curva de análisis termogravimétrico de síntesis llevadas a cabo en el disolvente eutéctico malónico:cloruro de colina (1:1).

Existen evidencias de que, en algunos casos, donde los óxidos metálicos presentan solubilidades elevadas, se forman complejos. En los eutécticos basados en ácido malónico, se forman predominantemente especies clorometálicas en la forma MCl_x^- , lo que apoya a la idea de que los protones actúan como aceptores de oxígeno. Los óxidos altamente solubles tienden a tener menos oxígenos unidos a su centro metálico, y que éstos presentan un carácter más básico.²³⁸

5.2.4. Conclusiones

Durante este estudio, se seleccionaron dos tipos de disolventes eutécticos profundos con la finalidad de sintetizar diferentes nanomateriales híbridos: G/MnO₂, G/ZnO y G/Mn₃O₄.

Durante la síntesis de los nanomateriales se observó que las condiciones de operación no tuvieron apenas efecto sobre las propiedades de los óxidos metálicos cuando el disolvente empleado fue ChCl:G:W (1:2:1), lo que condujo a materiales con bajos rendimientos electroquímicos.

El DES formado por cloruro de colina y ácido malónico solubilizó completamente los MO_x pero no permitió su precipitación sobre el grafeno.

5.3. Síntesis de nanomateriales a partir de la disolución de los óxidos metálicos en disolventes acuosos ácidos y posterior precipitación

Los resultados obtenidos con el DES compuesto por ácido malónico:cloruro de colina, promovieron la investigación de un nuevo método de síntesis de nanopartículas, a partir de la que se ha solicitado una patente (P 2018/105077).⁸

En este sentido, se prepararon nanopartículas a partir de los óxidos metálicos comerciales Mn_3O_4 y ZnO , en presencia de grafeno, mediante la disolución de las especies metálicas en un disolvente formado por ácido malónico y agua, en proporción molar 1:6 y posterior precipitación tras aumentar el pH del medio mediante adición de una disolución alcalina. La relación másica entre el grafeno y los óxidos se fijó en 50:50 en todos los casos con el fin de poder comparar los resultados obtenidos entre distintas metodologías. Posteriormente se ha observado que esta proporción es adecuada para estudiar los efectos del óxido depositado sobre un material carbonoso sobre las propiedades electroquímicas.

El objetivo, por tanto, fue la preparación de nanopartículas de ZnO y de $\delta\text{-MnO}_2$, así como de nanomateriales formados por rGO/ZnO y $\text{GP-500}/\delta\text{-MnO}_2$.

Algunos autores^{263,264,265} han atribuido procesos de disolución en estudios similares, a la formación de complejos o quelatos formados entre el catión metálico y el grupo carbonílico del ácido orgánico. La quelatación es la capacidad de un compuesto químico, especialmente de los ácidos orgánicos, para formar una estructura en anillo con un ion metálico. Este ion metálico debe ser de valencia igual o superior a +2. Los iones metálicos con valencia +1 no forman quelatos sino sales con los aniones del ácido, formando el carboxilato correspondiente.²⁶³ Una representación de estos compuestos queda reflejada en la Figura 5.26.

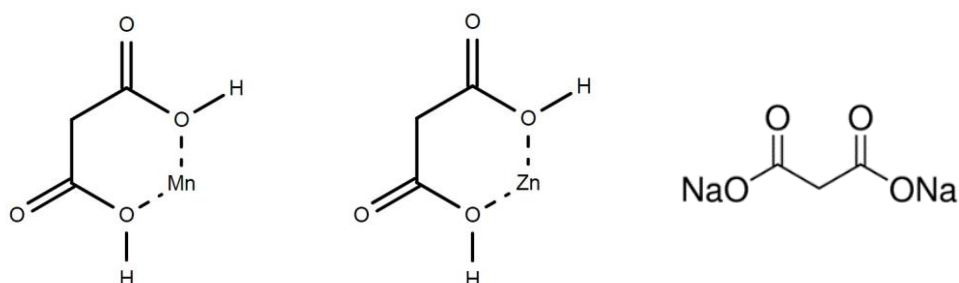


Figura 5.26. Estructuras esquemáticas de los malonatos de manganeso (izq.), de zinc (centro) y del sodio (dcha.).

En general, los quelatos sólo se forman en un intervalo de pH específico, en el que son estables (suele ser entre 3 y 10). Este dato es importante, ya que una vez que el catión metálico está en disolución puede ser precipitado nuevamente en forma de óxido metálico en un pH suficientemente elevado. Es en este proceso de precipitación en el que se generan las nanopartículas de los óxidos metálicos.

Además del pH de la disolución en la que el óxido metálico precipita, la velocidad a la que sucede este proceso tiene gran influencia en la morfología de las nanopartículas generadas. Esta velocidad viene determinada por dos factores principales que son la concentración de la disolución básica y la velocidad de adición de la misma a la disolución que contiene el óxido metálico. Ambos factores tienen una fuerte influencia en las propiedades morfológicas de las nanopartículas que se forman y por tanto en las características macroscópicas del material.²⁶³

Con el fin de conocer la cantidad de cada uno de los óxidos metálicos que se disuelven en el disolvente seleccionado (AM:W en proporción molar 1:6), se prepararon disoluciones de concentración 1,000 mg/L y se analizó la cantidad de cada especie metálica presente en el medio mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total. Los resultados del análisis confirmaron que las cantidades disueltas eran de 858 mg/L para el Mn_3O_4 y de 1,000 mg/L para el caso del ZnO .

Se han estudiado las distintas variables que pueden afectar al proceso de obtención de nanopartículas, con el fin de encontrar las más favorables, y entender suficientemente el proceso antes de realizar el escalado. Dichas variables fueron:

1. La forma de energía aportada al sistema durante la precipitación. Se estudió la precipitación en presencia de agitación mecánica y de energía de ultrasonidos.
2. La concentración de la disolución básica adicionada con el fin de favorecer la precipitación de las nanopartículas, para lo cual se emplearon disoluciones de NaOH con molaridades 1 M, 2.5 M, 5 M y 10 M.
3. La velocidad de adición de la disolución básica, por simplificación la notación será de velocidades de flujo rápida y lenta, con valores entre 2-3 L/h y 0.3-0.5 L/h respectivamente.

5.3.1. Aporte de energía: agitación mecánica

En primer lugar, se va a discutir el caso en el que las nanopartículas se precipitaron en presencia de agitación mecánica.

Óxido de zinc

Por un lado, se prepararon nanopartículas de ZnO y por otro, nanomateriales compuestos por óxido de grafeno reducido y ZnO (Tabla 5.11).

El óxido de zinc comienza a precipitar a pH por encima de 9. Como se observa en los resultados expuestos en la Tabla 5.11, una vez que se supera el pH de 12, el material comienza a redisolverse y se obtienen cantidades de ZnO en el nanomaterial final menores que las que se adicionaron. Por tanto, es importante ajustar el pH final para lograr un rendimiento del 100% hacia nanopartículas de óxido de zinc.

Tabla 5.11. Muestras sintetizadas de ZnO.

ID	[NaOH]	Velocidad (L/h)	Agitación	pH	Peso inicial (mg)	Peso final (mg)
AZ1	1 M	0.3-0.5	Moderada	10.0	150	148
AZ2	1 M	0.3-0.5	Lenta	11.3	60	60
AZ3	1 M	2-3	Moderada	12.0	90	86
AZ4	1 M	2-3	Lenta	12.4	60	54
AZ5	1 M	2-3	Moderada	10.9	60	59
AZ6	1 M	2-3	Moderada	12.9	60	32
AZ7	1 M	2-3	NO	11.6	90	90
AZ8	1 M	0.3-0.5	Moderada	11.0	50+50 (rGO)	58+42 (rGO)
AZ9	1 M	2-3	Moderada	11.9	50+50 (rGO)	58+42 (rGO)
AZ10	5 M	0.3-0.5	Moderada	12.0	150	128
AZ11	5 M	0.3-0.5	Lenta	10.8	60	59
AZ12	5 M	0.3-0.5	Lenta	12.3	60	18
AZ13	5 M	0.3-0.5	Moderada	12.1	60	55
AZ14	5 M	0.3-0.5	Moderada	11.9	60	54
AZ15	5 M	2-3	Moderada	12.5	43	22
AZ16	5 M	0.3-0.5	Moderada	11.9	50+50 (rGO)	51+49 (rGO)
AZ17	5 M	2-3	Moderada	12.0	50+50 (rGO)	51+49 (rGO)

La composición de los nanomateriales con óxido de grafeno reducido se analizó por análisis termogravimétrico (Figura 5.27).

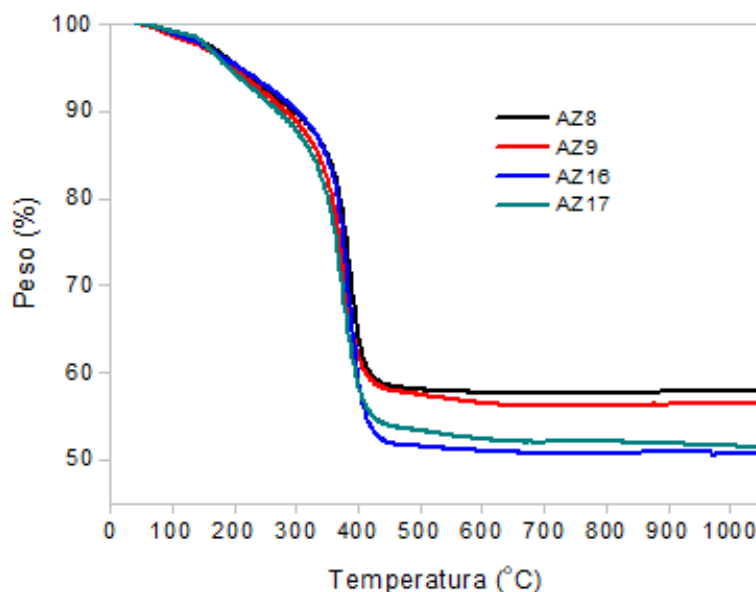


Figura 5.27. Análisis termogravimétrico de los nanomateriales sintetizados compuestos por rGO/ZnO bajo distintas condiciones.

Se confirmó que las cantidades incorporadas de los óxidos en los materiales grafénicos fueron las esperadas (alrededor del 50%), así como el contenido de residuos menor al 5%.

Como se ha mencionado, una de las variables que tienen efecto sobre las propiedades de las nanopartículas sintetizadas es la velocidad de adición de la disolución de NaOH. En primer lugar, se exponen los resultados realizados para una adición lenta.

Las estructuras y dimensiones de los productos preparados por esta síntesis se investigaron en primer lugar mediante microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. La Figura 5.28 muestra las imágenes de TEM para algunas de las nanopartículas de ZnO preparadas, así como de los nanomateriales compuestos por rGO/ZnO, todos ellos sintetizados con una velocidad de adición de NaOH lenta. El resto de los productos preparados presentó las mismas morfologías que las mostradas.

Las imágenes de microscopía revelan que cuando se emplea como antisolvente una disolución de hidróxido sódico menos concentrada (1 M) (Figura 5.28-1) se obtienen partículas con morfologías redondeadas y de tamaños menores a 50 nm. A mayor concentración (Figura 5.28-2) de la disolución básica, las partículas del óxido de zinc son más pequeñas, pero crecen formando aglomerados de estructura fibrilar con forma de flor.

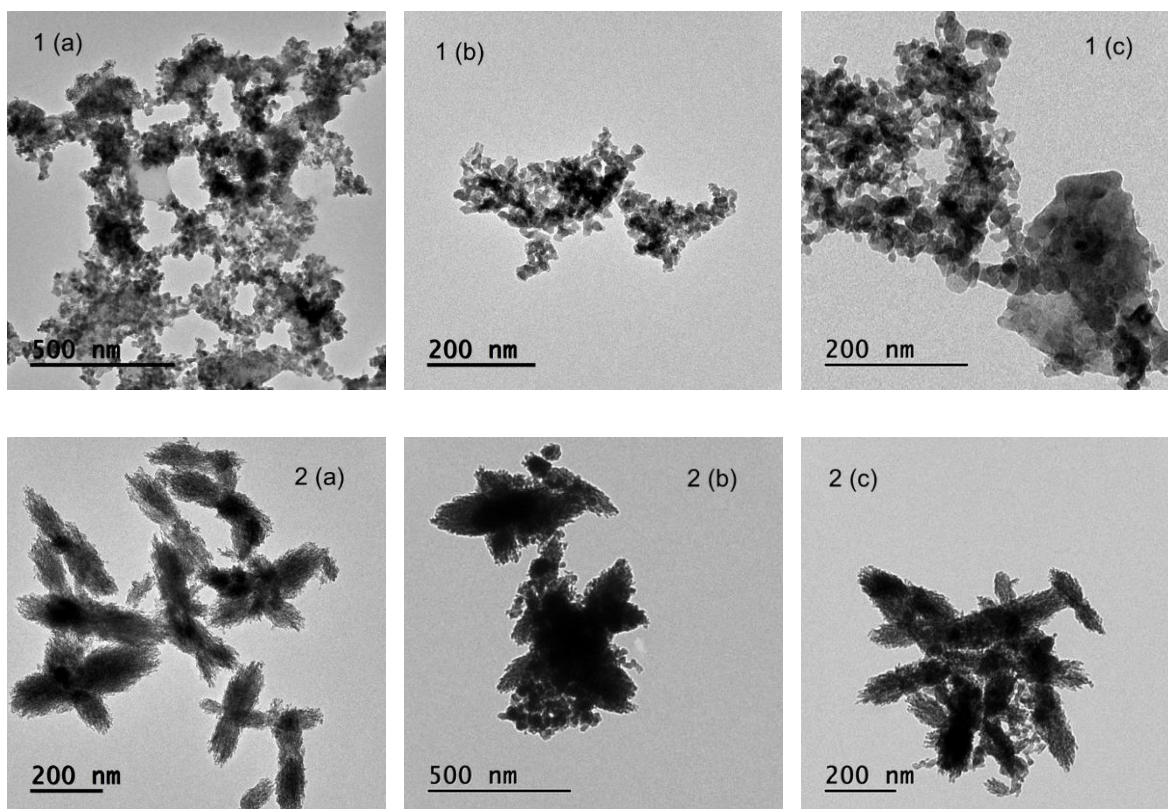


Figura 5.28. Imágenes de TEM de los nanomateriales de rGO/ZnO preparados con adición de NaOH lenta a dos concentraciones. Las muestras representadas son 1(a) AZ1, 1(b) AZ2, 1(c) AZ8, 2(a) AZ10 2(b) AZ12 y 2(c) AZ16.

En la Figura 5.29, se muestran los difractogramas, en este caso sólo para las muestras que además de ZnO presentan en su composición óxido de grafeno reducido.

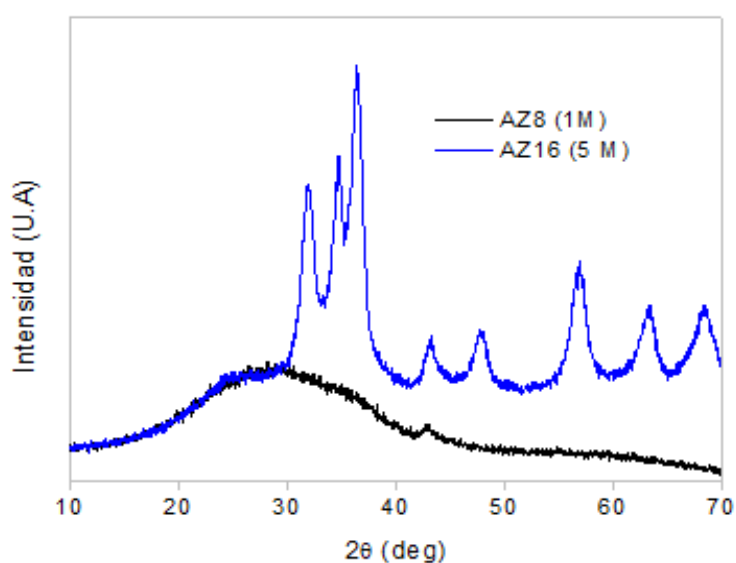
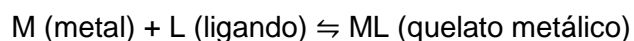


Figura 5.29. Difractograma de los nanomateriales de rGO/ZnO preparados con adición de NaOH lenta a dos concentraciones. Las muestras representadas son AZ8 y AZ16.

El análisis de fases cristalinas reveló que el material AZ8, sintetizado en condiciones de precipitación de las nanopartículas de baja molaridad, NaOH 1 M y velocidad lenta, presentaba una cristalinidad no detectable. Por el contrario, la muestra AZ16, preparada con NaOH 5 M, presentó una serie de picos que pudieron atribuirse al óxido de zinc (JCPDS No. 36-1451). Estas señales no fueron muy estrechas, pudiendo deducir que la muestra tenía un carácter parcialmente amorfo. En el difractograma también destacan las señales de $2\theta = 24^\circ$ y $2\theta = 44^\circ$ correspondientes al rGO.²²⁵

En base a estos resultados y de la bibliografía consultada,²⁶³ es posible proponer el siguiente mecanismo de formación de las nanopartículas del óxido de zinc sobre el rGO:

1. Solubilización del óxido de zinc en el disolvente formado por ácido malónico:agua (1:6). Las moléculas de ácido malónico rodean los iones de zinc hidratados, reemplazando las moléculas de agua y formando anillos quelatados, produciendo la solubilización del óxido de zinc según el siguiente equilibrio:

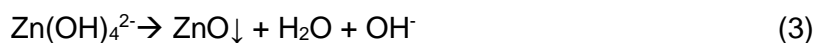
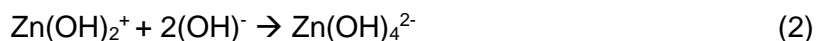


El pH de las disoluciones formadas es de 1. Según lo observado experimentalmente, a este pH el quelato con Zn se forma muy lentamente a temperatura ambiente. Es necesario un aporte de energía para provocar su formación.²⁶³

2. Precipitación del óxido de zinc en forma de nanopartículas en presencia o no de una base carbonosa. Una vez formado el quelato, para poder precipitar el metal como óxido, debe aumentarse el pH hasta que el complejo formado con el ácido malónico alcance el intervalo de inestabilidad. Ha sido reportado que muchos quelatos o no se forman o no son muy estables en condiciones de pH bajos (2-3) o altos (10-12).²⁶³ En el caso del Zn, la desestabilización del quelato se consigue con la adición de una disolución alcalina, como por ejemplo de hidróxido sódico. En las condiciones de alcalinidad descritas (pH en torno a 9), este equilibrio se desplaza favoreciendo la precipitación del ZnO, en forma de nanopartículas.²⁶³

Además, la forma de adición de esta disolución alcalina condiciona el crecimiento del ZnO y su morfología final. El proceso más comúnmente aceptado para la formación de nanopartículas de ZnO en medio acuoso básico puede describirse con las siguientes reacciones:²⁶⁶





En una disolución básica, donde los aniones OH^- son abundantes, los cationes Zn^{2+} liberados del quelato forman en primer lugar el compuesto Zn(OH)_2 que precipita (1). El Zn(OH)_2 se redisuelve instantáneamente en el medio, reaccionando con el exceso de grupos hidróxido formando Zn(OH)_4^{2-} (2). Estos compuestos se combinan entre sí y cuando aumenta la temperatura del medio (causada por la adición del NaOH) deshidratan para formar núcleos de ZnO (3). Estos núcleos generan nanoestructuras de ZnO, en un primer lugar redondeadas y muy inestables que tienden a aglomerarse con el fin de disminuir su energía superficial.²⁶⁷

En condiciones muy alcalinas, cuando se aumenta la concentración del hidróxido sódico, se favorece la formación directa del Zn(OH)_4^{2-} y su rápida deshidratación para formar el ZnO. Al ser las reacciones más rápidas en este caso, se forman aglomerados de ZnO más grandes emanando de un punto común de nucleación. Un exceso de NaOH favorece la hidrólisis y condensación descontrolada y no selectiva del óxido (crecimiento intermolecular), lo cual da lugar a láminas muy ramificadas que se colocan (todo el conjunto) en estructuras tipo flor.^{267,268}

Con el objetivo de conocer si la síntesis de nanopartículas de ZnO con velocidades de adición de NaOH más rápidas tenía un efecto similar al uso de altas concentraciones de la misma, se prepararon nanomateriales adicionando el NaOH de manera rápida. Los resultados se muestran en la Figura 5.30.

Como se muestra en la Figura 5.30-1, cuando el óxido de zinc precipita con un antisolvente cuya concentración de NaOH es baja (1 M), las nanopartículas presentan morfologías esféricas de tamaños menores a 50 nm, de manera similar a cuando se obtenían a baja velocidad. Además, al incrementar la velocidad de adición para esta concentración de NaOH es posible observar que las partículas sufren una mayor aglomeración, formando estructuras tipo bastones.

Aumentando la concentración de la disolución del hidróxido sódico a 5 M, no causa cambios aparentes en la morfología del producto (Figura 5.30-2) respecto a lo observado para los nanomateriales sintetizados a partir de una disolución de NaOH de concentración 5 M, adicionada de forma lenta.

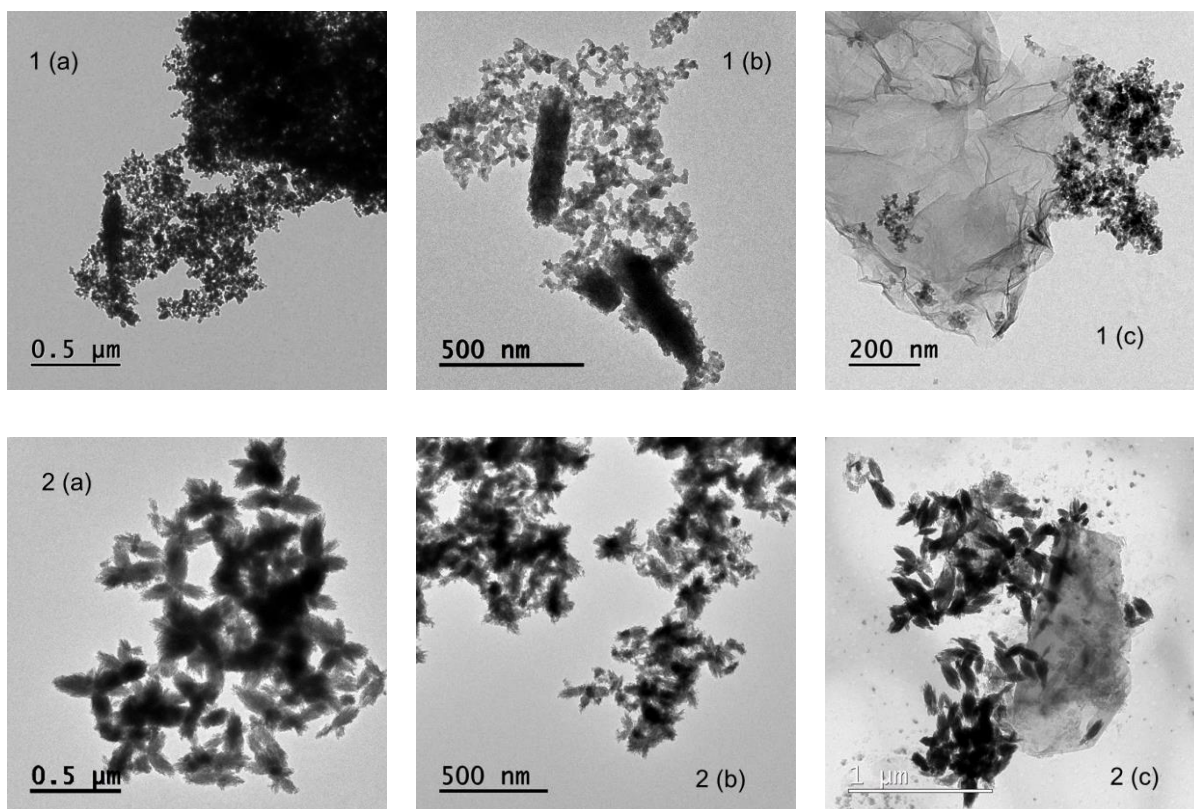


Figura 5.30. Imágenes de TEM de los nanomateriales de rGO/ZnO preparados con adición de NaOH rápida a dos concentraciones. Las muestras representadas son 1(a) AZ3, 1(b) AZ5, 1(c) AZ9, 2(a) AZ15 2(b) AZ17 (otra imagen de la misma muestra) y 2(c) AZ17.

Los difractogramas correspondientes a las muestras AZ9 y AZ17 se muestran en Figura 5.31.

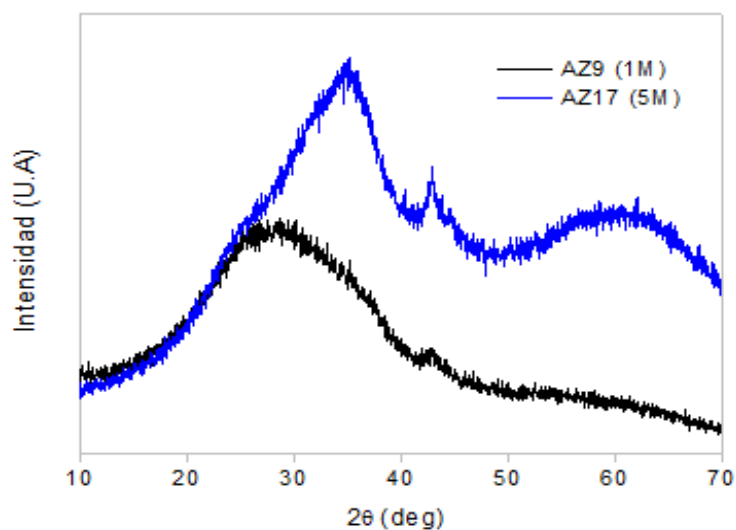


Figura 5.31. Difractograma de los nanomateriales de rGO/ZnO preparados con adición de NaOH rápida a dos concentraciones. Las muestras representadas son AZ9 y AZ17.

Los análisis de DRX mostrados en la Figura 5.31 revelan una estructura totalmente amorfa haciendo imposible reconocer la fase cristalina presente en las muestras. Los picos anchos que pueden distinguirse se corresponden con el material rGO presente en los nanomateriales sintetizados.

La Figura 5.32 representa un resumen de las morfologías del ZnO obtenidas para ilustrar de forma clara estos efectos.

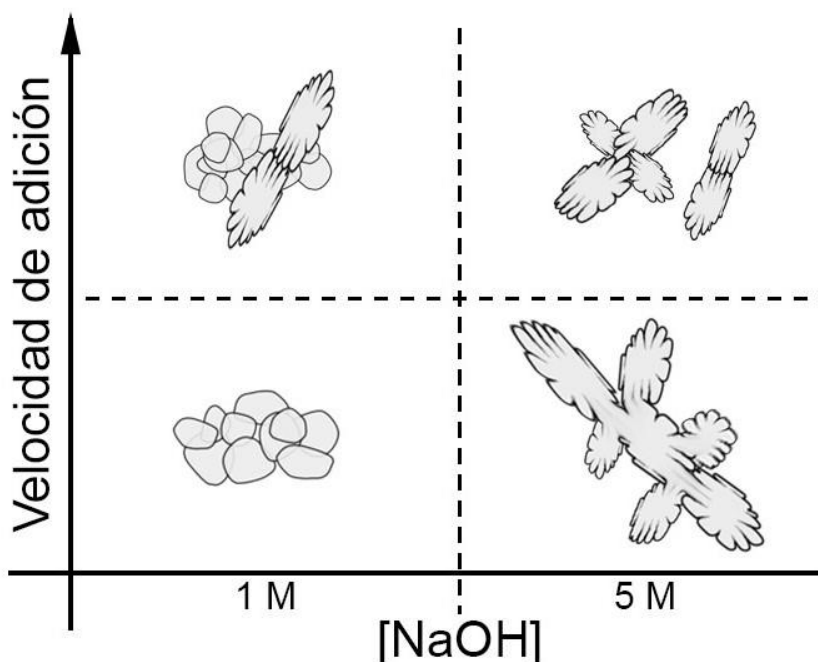


Figura 5.32. Resumen de las morfologías observadas por microscopía electrónica de las nanopartículas de ZnO en función de la molaridad y de la velocidad de adición del NaOH.

Por tanto, se ha comprobado que efectivamente, la concentración de la disolución básica y su velocidad de adición (especialmente cuando se emplea NaOH 1 M) son dos factores clave que controlan la morfología de las partículas obtenidas de ZnO, siendo la molaridad la variable que más influencia presenta.

El comportamiento de las muestras constituidas por rGO/ZnO como materiales de electrodo se evaluó a temperatura ambiente mediante una serie de mediciones electroquímicas realizadas utilizando una celda de tres electrodos. Primero, se realizaron voltametrías cíclicas (CV) entre -0.6 y 0.4 V (vs Ag/AgCl) a una velocidad de barrido de 5 mV/s en el electrolito acuoso KOH 1 M para todas las muestras con el fin de estudiar la forma de las curvas y con ello, la naturaleza electroquímica del material (Figura 5.33).

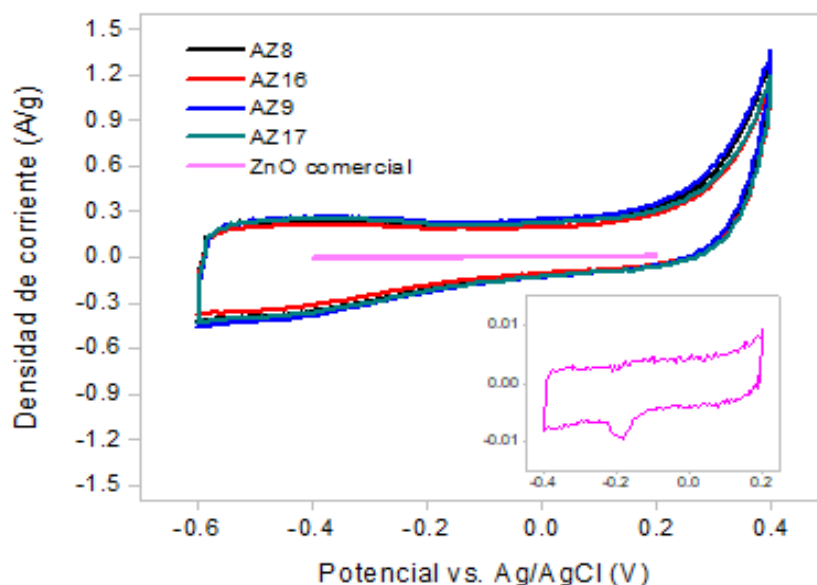


Figura 5.33. Curvas CV de las muestras rGO/ZnO obtenidas empleando como antisolvente NaOH 1M (AZ8, AZ9) y NaOH 5 M (AZ16, AZ17). También se incluye el material de referencia (ZnO).

Las voltametrías cíclicas de los electrodos presentan una forma idéntica, independientemente de la síntesis llevada a cabo. Las curvas tienen una forma rectangular, característica del almacenamiento de energía por formación de doble capa electroquímica, típica de los materiales carbonosos. Sin embargo, presentan distorsiones debidas al comportamiento faradaico por grupos funcionales oxigenados presentes en el rGO o por el óxido metálico incorporado. A un voltaje de -0.4 V, destaca la presencia de un ensanchamiento que puede relacionarse o bien con el desplazamiento del pico del ZnO, o bien con la presencia de los grupos funcionales oxigenados presentes en el rGO.

En comparación con la CV del ZnO comercial, las curvas son muy similares, pero tras la síntesis, los materiales no presentan el pico observado a -0.2 V (vs Ag/AgCl). Tras la síntesis, la adición del material carbonoso y la generación de nanopartículas permiten aumentar en un orden de magnitud el área de la curva obtenida, y la ventana de potencial de trabajo, lo que se traduce en una mayor capacitancia específica del electrodo (en comparación con el ZnO comercial).

En segundo lugar, se llevaron a cabo medidas galvanostáticas de carga/descarga a 1 A/g para determinar la capacitancia específica de los nanomateriales rGO/ZnO preparados (Figura 5.34) en el mismo electrolito.

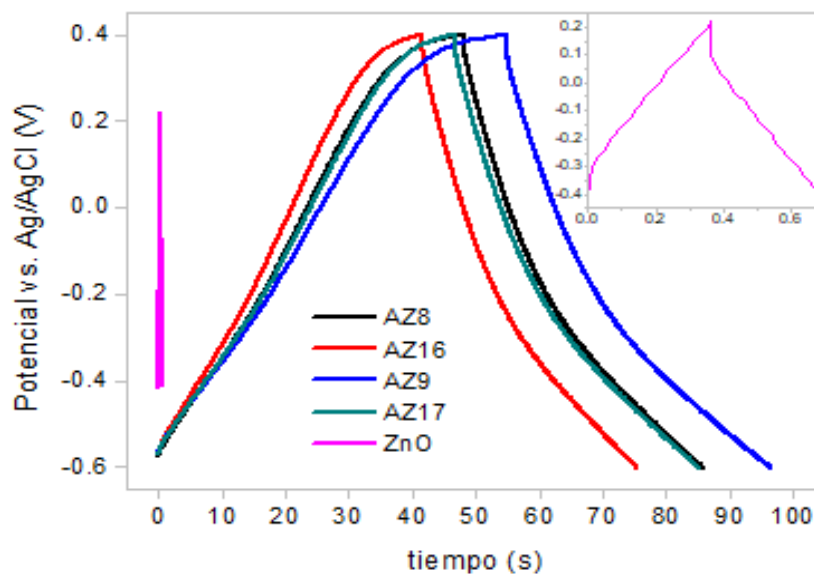


Figura 5.34. Curvas de carga/descarga de las muestras rGO/ZnO obtenidas empleando como antisolvente NaOH 1 M (AZ8, AZ9) y NaOH 5 M (AZ16, AZ17). También se incluye el material de referencia (ZnO).

Las medidas galvanostáticas de la Figura 5.34 exhiben una forma triangular que se aleja ligeramente de la linealidad, debido a la presencia de reacciones pseudocapacitivas. A pesar de que todas las muestras han presentado CV muy similares, en estos ensayos pueden apreciarse pequeñas diferencias en los tiempos de carga de los nanomateriales, y unas pequeñas curvaturas al final de este proceso, 0.4 V, que pueden relacionarse con la descomposición del material.

Todas las descargas presentan un cambio de pendiente en torno a -0.4 V, en concordancia con el ensanchamiento reportado en las CV, correspondiente a procesos faradaicos. Estos tiempos son mucho mayores que los del óxido de zinc comercial.

A partir de estos resultados se ha determinado la capacitancia específica de los distintos electrodos mostrados y se comparan con los materiales de partida. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Condiciones de síntesis, ID de la muestra, contenido en óxido (% MO_x), capacitancia específica de los electrodos formados por rGO/ZnO a 1 A/g (C_e) y superficie específica (S_{esp}).

[NaOH] (M)	Adición lenta				Adición rápida			
	ID	C _e (F/g)	S _{esp} (m ² /g)	% MO _x	ID	C _e (F/g)	S _{esp} (m ² /g)	% MO _x
	rGO	285	413	-	rGO	285	413	-
	ZnO comercial	1	11	-	ZnO comercial	1	11	-
1	AZ8	48	173	58	AZ9	44	154	56
5	AZ16	54	187	51	AZ17	50	121	51

En la Tabla 5.12 se reporta la composición másica de los nanomateriales híbridos sintetizados, obtenida de los análisis termogravimétricos de la Figura 5.27. Todos ellos presentaron cantidades de óxido en torno a 50%, indicando que la síntesis llevada a cabo fue satisfactoria y se incorporó la cantidad deseada de óxido metálico en todas ellas.

Los valores de capacitancia específica de los cuatro productos analizados fueron superiores a los del ZnO comercial, pero mucho peores en comparación con el rGO sin el óxido metálico. Los nanomateriales obtenidos no presentaron el efecto sinérgico esperado. Por un lado, las nanopartículas de ZnO observadas en el TEM, presentaron una gran aglomeración. Este efecto ocasionó una disminución del área superficial (más del 50%) del rGO empleado como material soporte, reduciendo la contribución capacitiva. Por otro lado, en los ensayos electroquímicos no se observaron picos prominentes que pudieran relacionarse con reacciones pseudocapacitivas del ZnO, indicando que las nanopartículas sintetizadas tienen baja actividad electroquímica independientemente de su morfología.

Óxido de manganeso (IV), MnO₂

Otro de los objetivos de este apartado fue la preparación de nanomateriales compuestos por grafeno y óxidos de manganeso (MnO_x). Entre todas las posibilidades se buscó la obtención de δ-MnO₂, por ser un material con buenas propiedades electroquímicas, como se expuso en el apartado 5.1.

Para su preparación se realizó la misma síntesis que en el caso del ZnO. En primer lugar, se estudió la influencia de la concentración de hidróxido sódico (empleado como antisolvente) sobre las muestras preparadas. Las síntesis se realizaron partiendo de un óxido de manganeso (II, III), Mn₃O₄ comercial de Sigma Aldrich disuelto en una mezcla

compuesta por AM:W 1:6. Inicialmente, se prepararon las nanopartículas de óxidos de manganeso de manera aislada, y a continuación, nanomateriales híbridos compuestos de grafeno GP-500 y óxidos de manganeso.

Las síntesis sin grafeno permitieron observar la precipitación de manera visual y seguir los diferentes estados de oxidación por lo que pasa el manganeso durante toda la reacción en función de los colores de la disolución. A modo de ejemplo, en la Figura 5.35 se muestra la precipitación de nanopartículas de δ -MnO₂ adicionando NaOH 1 M de forma lenta a una disolución preparada con Mn₃O₄ en AM:W 1:6.

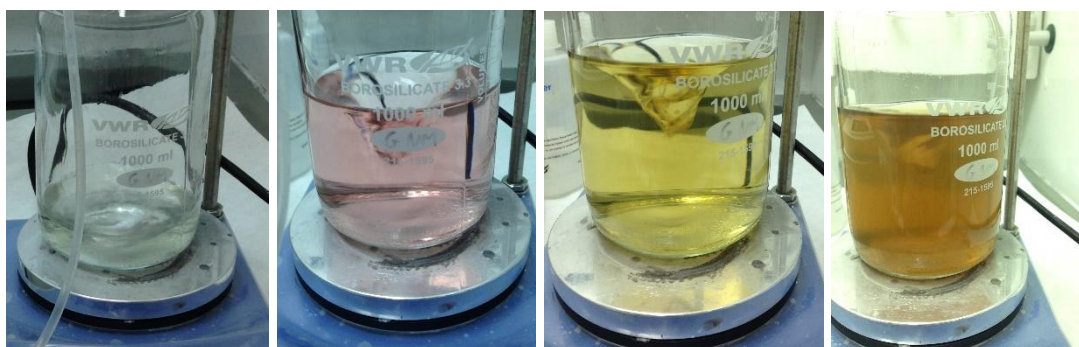


Figura 5.35. Evolución de una disolución de óxido de manganeso (II, III) comercial con el pH tras adicionar NaOH 1 M de manera lenta para dar lugar a δ -MnO₂.

En el ejemplo mostrado, puede observarse cómo el Mn²⁺ disuelto (disolución incolora) se oxida en primer lugar a Mn³⁺ (disolución rosada) y a Mn⁴⁺ (disolución amarilla que cambia a marrón) en una segunda etapa.²⁶⁹

Los nanomateriales preparados en este apartado se recogen a modo resumen en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Muestras de MnO_x preparadas adicionando NaOH de forma lenta, masa de las muestras (mg) y contenido en óxido (% MO_x).

Sin grafeno				Con grafeno		
[NaOH] (M)	ID	Masa (mg)	% MO _x	ID	Masa (mg)	% MO _x
1	A1	43.8	100	A2	69.5	51
2.5	A5	36.0	100	A6	67.5	50
5	A9	34.1	100	A10	149.8	50
10	A13	25.8	100	A14	70.5	48

Los porcentajes de la cantidad incorporada de óxido metálico en las muestras con grafeno (GP-500) se calcularon a partir de análisis termogravimétricos mostrados en la Figura 5.36.

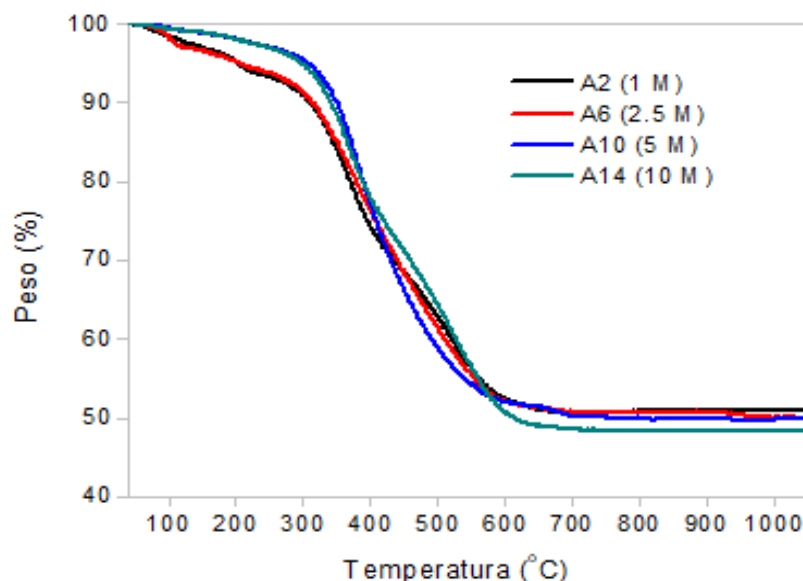


Figura 5.36. Termogramas de las muestras A2, A6, A10 y A14.

La morfología de las nanopartículas compuestas por grafeno y óxidos de manganeso precipitadas con disoluciones de distintas concentraciones de hidróxido sódico (1; 2.5; 5 y 10 M) y una adición lenta se estudió por TEM. Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 5.37.

Cuando la disolución de NaOH empleada en la etapa de precipitación se empleó con una concentración 1 M, el óxido de manganeso presentó una forma de hilos indefinida con tamaños característicos menores a 10 nm (Figura 5.37-a). Cuando se empleó NaOH de concentración 2.5 M (Figura 5.37-b) se obtuvieron nanopartículas redondeadas de dimensiones próximas a 50 nm. Un mayor aumento de la molaridad de la disolución antisolvente, 5 M, dio lugar a estructuras de doble tronco de cono (Figura 5.37-c). El rasgo más característico de esta morfología es que las partículas están compuestas por dos troncos de cono conectados entre sí a través de una de las bases formando una partícula mayor de 50 nm. La Figura 5.37-d, muestra partículas con morfologías muy variadas resultantes de la adición de NaOH 10 M.

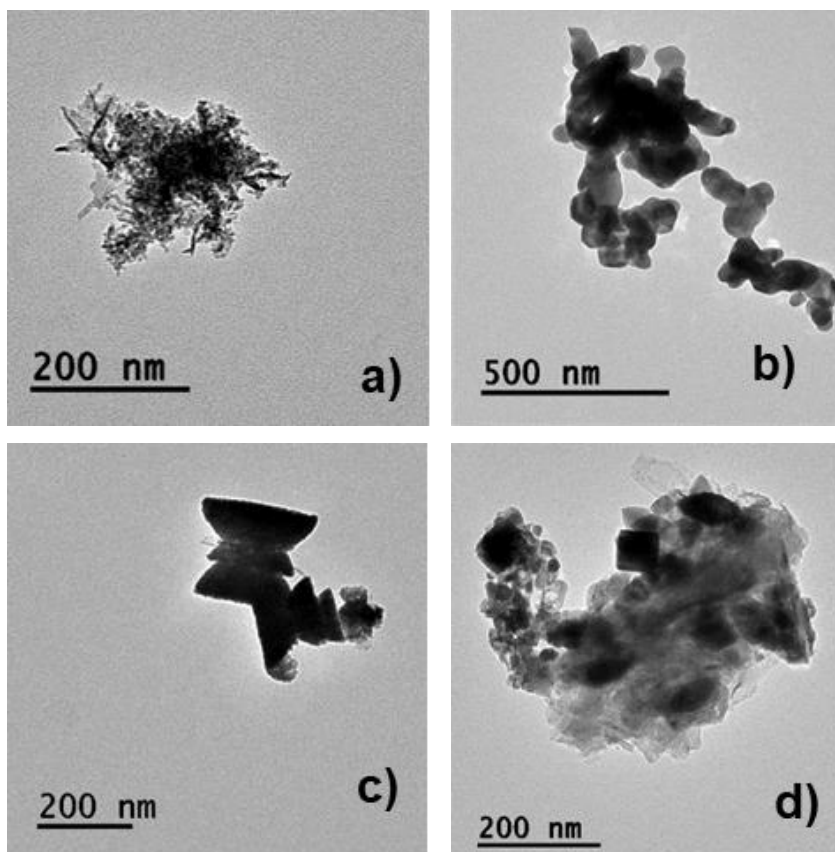


Figura 5.37. Imágenes de TEM de los nanomateriales de grafeno y óxido de manganeso con hidróxido sódico a) A2; b) A6; c) A10; d) A14. Los difractogramas correspondientes se muestran en e). La velocidad de adición fue lenta.

En estos experimentos se vio que no en todos los escenarios estudiados se lograron sintetizar nanopartículas de $\delta\text{-MnO}_2$, sino que el estado de oxidación, así como la naturaleza del óxido de manganeso varió con la concentración de la base empleada (NaOH) en la etapa de precipitación, al igual que lo hizo la morfología de las mismas, como se recoge en la Figura 5.38.

Los patrones de difracción de rayos X (Figura 5.38) exponen que, el estado de oxidación y la naturaleza cristalina predominantes cuando se emplea durante la precipitación una disolución de NaOH de molaridad baja, 1 M, es $\delta\text{-MnO}_2$ (A2).²⁷⁰ Los picos observados en el difractograma son anchos y muy poco intensos revelando el bajo carácter cristalino de los materiales obtenidos.²⁷¹

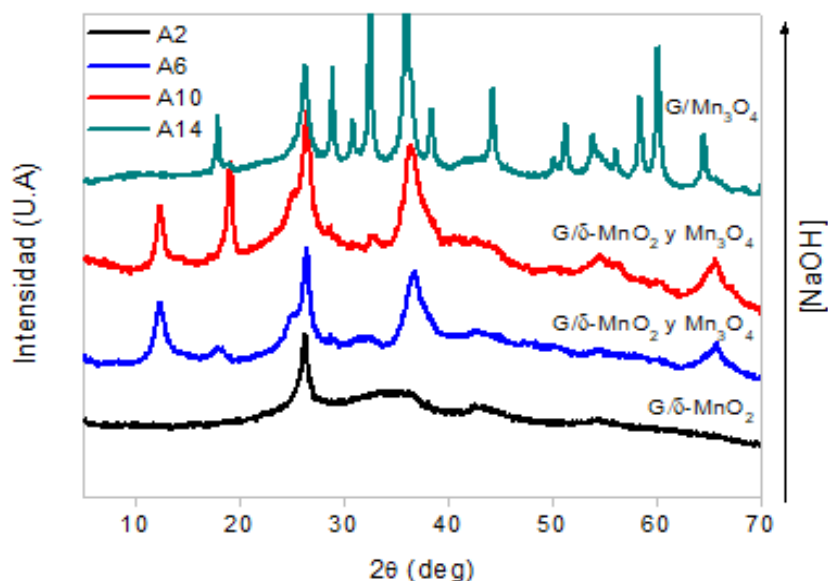


Figura 5.38. Difractogramas de las muestras de GP-500/MnO_x sintetizadas a partir de distintas concentraciones y una adición lenta de NaOH.

Cuando se aumenta la concentración del antisolvente, NaOH (2.5 M y 5 M), comienzan a aparecer otros picos que pueden atribuirse por su intensidad a un óxido de manganeso (II, III). Sin embargo, en ambos casos, y por la presencia del pico situado a $2\theta = 12^\circ$, podría indicarse que existe una mezcla de estructuras (δ -MnO₂ y Mn₃O₄) en los materiales obtenidos (A6 y A10). Cabe indicar también que la muestra A6 presenta unas señales menos definidas que la A10, por lo que se le atribuye un carácter más amorfo. Cuando se empleó NaOH 10 M, los difractogramas presentan señales que se pueden identificar con el óxido de manganeso (II, III).²⁷² Estos picos tienen mayor intensidad y están mejor resueltos que los de las muestras anteriores, correspondiendo a un óxido con mayor cristalinidad (A14).

Por tanto, el objetivo de la síntesis, obtención de un híbrido formado por GP-500 y δ -MnO₂ sólo se consigue cuando la molaridad de NaOH empleada es de 1 M.

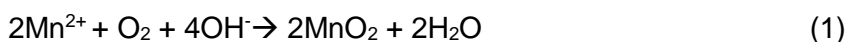
Para todas las muestras, aparecen las señales de grafeno en $2\theta = 26^\circ$ y en $2\theta = 44^\circ$.

Según los resultados observados y otros estudios de investigación,^{273,274,275} se propone el siguiente mecanismo de reacción:

1. Solubilización del óxido de manganeso (II, III) comercial en el disolvente formado por AM:W en proporción molar 1:6. Este óxido de manganeso está formado por manganeso con dos estados de oxidación, II y III: $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$.

Se ha reportado en trabajos de otros autores que, a pH ácidos (en nuestro caso el pH del disolvente es 1) el estado de oxidación III no es termodinámicamente estable y se reduce para producir manganeso en estado de oxidación II, que es estable a pH menores a 9.²⁷⁶ El manganeso, en este estado de oxidación (II), forma un quelato con el ácido malónico, disolviéndose completamente.

2. Precipitación. Tras la adición de hidróxido sódico y alcanzar pH elevados, el oxígeno de la atmósfera reacciona con las formas solubles del manganeso (Mn^{2+}) para producir óxidos relativamente insolubles (Mn^{4+}).²⁷⁷



La velocidad de esta reacción depende del pH, y no es efectiva a pH menores a 9.5.²⁷⁸ Para promover la reacción hacia la formación del óxido de manganeso (IV) y al mismo tiempo desestabilizar el quelato formado en la etapa de solubilización, se adiciona hidróxido sódico al sistema.

La forma de adición del NaOH, como se ha observado, condiciona el estado de oxidación final del manganeso. Cuando el pH alcanzado en el sistema es mayor a 9,²⁷⁹ el quelato se desestabiliza, liberando los iones de manganeso que reaccionan con el oxígeno del medio dando lugar a óxidos relativamente insolubles.

En presencia de altas concentraciones de NaOH, los iones hidroxilo libres presentes en el medio producen reacciones de reducción de los óxidos de manganeso de estados de oxidación intermedios/altos de acuerdo al siguiente equilibrio:²⁸⁰



El equilibrio se desplazará hacia la formación del óxido de manganeso (II, III) cuando las concentraciones de iones OH^- sean elevadas; mientras que a concentraciones menores prevalecerá el estado de oxidación IV.²⁸⁰

Así, según los resultados obtenidos, una concentración de NaOH 1 M es lo suficientemente baja para obtener MnO_2 . Por el contrario, una molaridad de 10 conduce a la obtención de Mn_3O_4 . Concentraciones intermedias pueden generar una mezcla de ambos óxidos.

En los casos en los que se sintetizó MnO_2 , se obtuvo la fase cristalina δ - MnO_2 de entre todas las posibles (β -, γ -, α - y δ - MnO_2). Como se expuso en el apartado 5.1, la fase cristalina del MnO_2 depende de la temperatura y de la concentración de iones K^+ o

Na⁺, presentes en la disolución.²²⁶ Como podía observarse en el diagrama de fases de las estructuras cristalinas del óxido de manganeso (IV) (Figura 5.5), a concentraciones de K⁺ o Na⁺ superiores a 0.1 M se favorece la formación de las fases δ -MnO₂ (baja temperatura) o α -MnO₂ (alta temperatura). Durante las síntesis llevadas a cabo, las disoluciones de NaOH empleadas fueron de concentraciones mayores a 0.1 M y en ningún caso se alcanzó una temperatura superior a 50°C. Esto concuerda, por tanto, con los experimentos obtenidos en la síntesis de MnO₂, donde la fase cristalina conseguida es δ -MnO₂.

Otra forma de aumentar la concentración de los iones OH⁻ en el medio es cambiando la velocidad de adición de la disolución de hidróxido sódico. Con el fin de estudiar como varían las propiedades de los nanomateriales cuando se modifica la adición del antisolvente, se repitieron los mismos experimentos estudiados, pero en este caso, incorporando el NaOH de manera rápida.

Tabla 5.14. Muestras de MnO_x preparadas adicionando NaOH de forma rápida, masa de las muestras (mg) y contenido en óxido (% MO_x).

Sin grafeno				Con grafeno		
[NaOH] (M)	ID	Masa (mg)	% MO _x	ID	Masa (mg)	% MO _x
1	A3	37.6	100	A4	64.0	48
2.5	A7	33.0	100	A8	71.6	52
5	A11	28.8	100	A12	199.2	50
10	A15	26.5	100	A16	75.2	49

La cantidad de óxido metálico incorporada, presente en la Tabla 5.14 (% MO_x) se determinó mediante análisis termogravimétricos. A continuación, en la Figura 5.39 se presentan las curvas TGA para los nanomateriales preparados con grafeno.

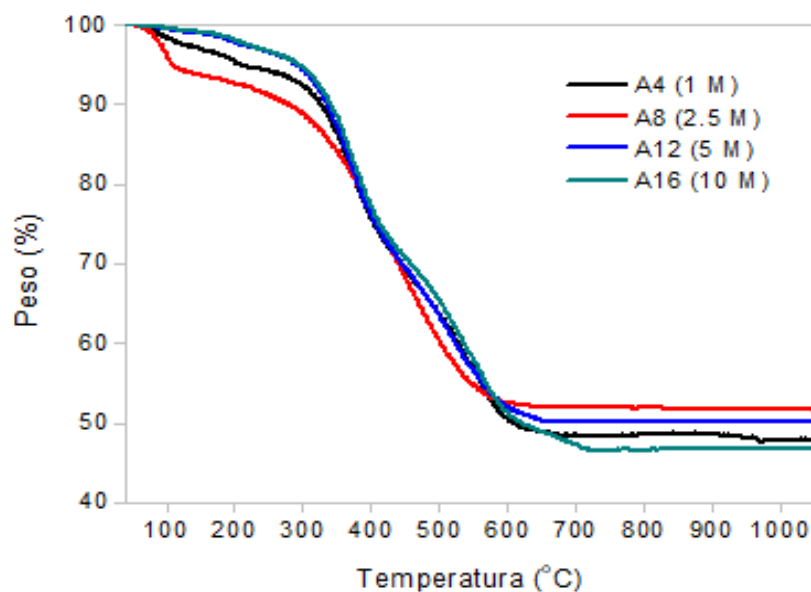


Figura 5.39. Termogramas de las muestras A4, A8, A12 y A16.

La morfología de los nanomateriales se estudió por microscopía TEM (Figura 5.40).

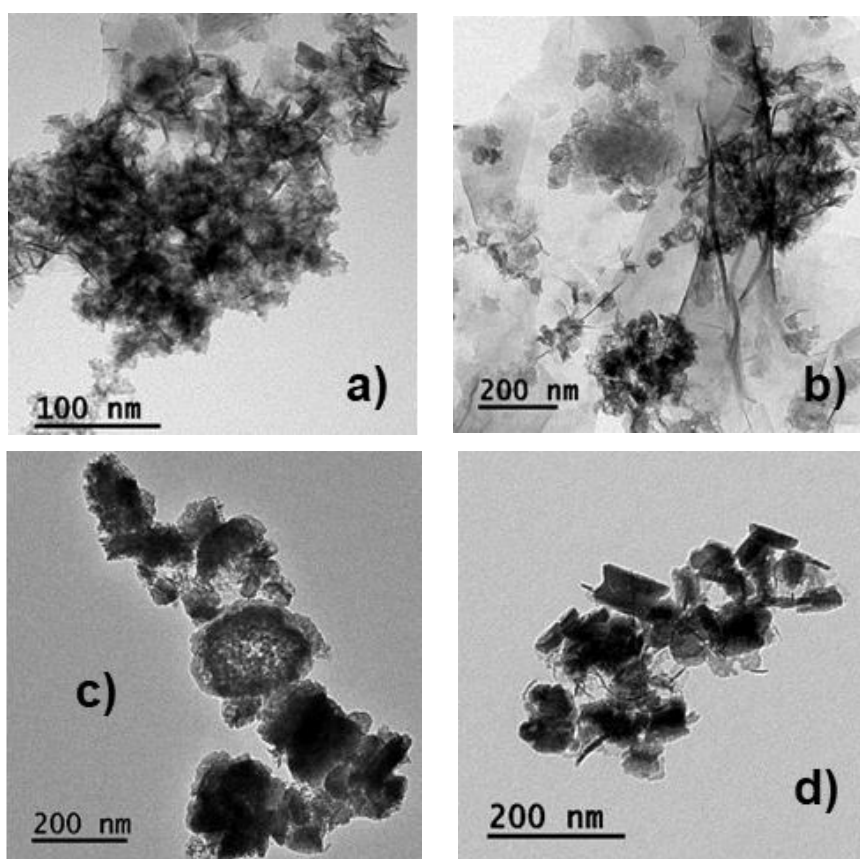


Figura 5.40. Imágenes de TEM de los nanomateriales de GP-500/MnO_x con hidróxido sódico a) A4, b) A8, c) A12, d) A16. Los difractogramas correspondientes se muestran en e) La velocidad de adición fue instantánea.

Cuando la adición de la base es rápida, la morfología de las nanopartículas obtenidas cambia drásticamente. En todos los casos, los tamaños medios son mayores, y las formas no están bien definidas.

Unido al cambio de forma, en la Figura 5.41 puede verse que el cambio en la velocidad de adición de la base también causó cambios en el estado de oxidación y las fases cristalinas de las nanopartículas de óxido de manganeso cuando las molaridades de la disolución de NaOH empleadas durante la precipitación fueron superiores a 1 M.

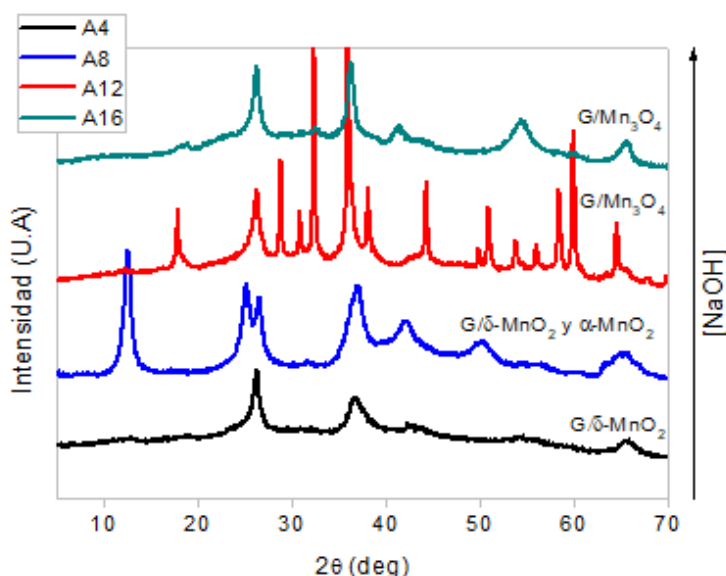


Figura 5.41. Difractogramas de las muestras de GP-500 y MnO_x sintetizadas a partir de distintas concentraciones y una adición rápida de NaOH.

En este caso, cuando la molaridad de la disolución de NaOH empleada en la etapa de precipitación fue de 1 M (A4) volvió a obtenerse $\delta\text{-MnO}_2$. Sin embargo, cuando se aumentó la concentración de esta disolución a 2.5 M sí se observan diferencias (A8). Para esta muestra, las señales del difractograma pueden atribuirse a $\delta\text{-MnO}_2$ en combinación con $\alpha\text{-MnO}_2$. La adición rápida del antisolvente incrementa rápidamente la temperatura del medio, provocando la precipitación de distintos cristales de óxido de manganeso. Para una mayor molaridad de NaOH, 5 M (A12), los picos presentes se relacionan con un estado de oxidación correspondiente a Mn_3O_4 , al igual que a 10 M (A16). Sin embargo, en esta última muestra, muchos de los picos representativos de este óxido no se muestran; la adición más rápida de los iones OH^- dificultan la cristalización de los iones precipitados.

En la Figura 5.42 se muestra un esquema de las morfologías de los óxidos de manganeso que se obtienen en las síntesis obtenidos para diferentes concentraciones y velocidades de adición del NaOH.

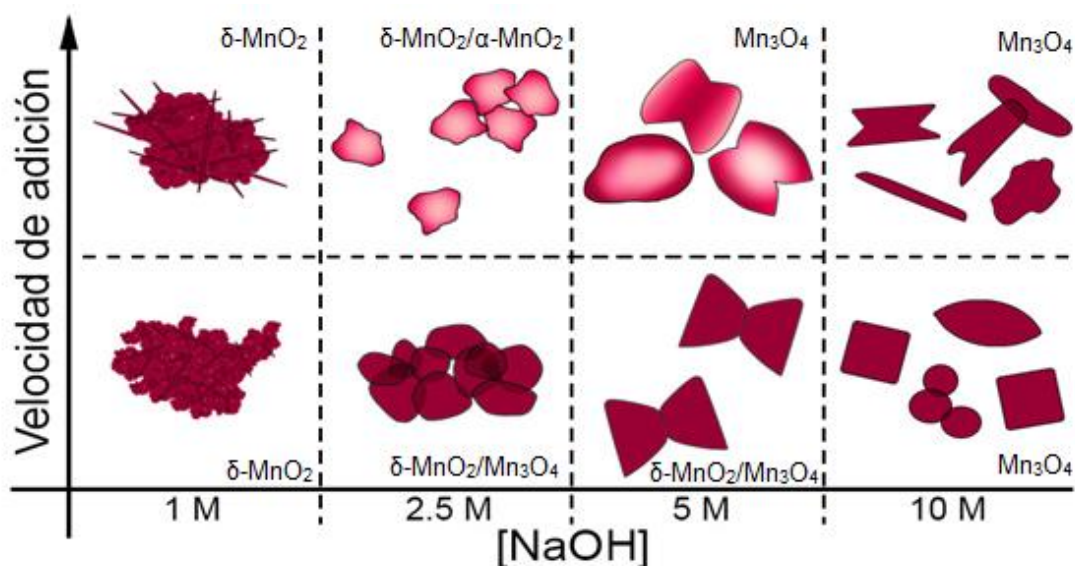


Figura 5.42. Resumen de las morfologías de los MnO_x de diferentes estados de oxidación sintetizados en función de la concentración del NaOH y la velocidad de adición.

La naturaleza electroquímica de los nanomateriales sintetizados de grafeno/MnO_x se estudió empleando voltametrías cíclicas (Figura 5.43) medidas en un electrolito acuoso KOH 1 M. Aunque muchos de los estudios electroquímicos de electrodos de óxidos de manganeso reportados en la literatura emplean Na₂SO₄^{271,281} como electrolito, en este trabajo experimental se ha observado que los electrolitos básicos, como el KOH, permiten obtener capacitancias específicas más elevadas.

Estos ensayos permitieron determinar la ventana de potencial de estabilidad de los materiales estudiados, así como los potenciales de transición entre estados de oxidación (Figura 5.43). La ventana de potencial óptima de trabajo se fijó entre -0.6 y 0.4 V vs. Ag/AgCl para una velocidad de barrido de 5 mV/s con el fin de observar los procesos electroquímicos producidos en la interfase electrodo/electrolito (picos u hombros en las CV).

La energía total almacenada de los electrodos depende fundamentalmente de la concurrencia de dos fenómenos: a) la capacitancia no faradaica asociada a la acumulación de las cargas en la superficie del óxido de manganeso por adsorción/desorción de los cationes del electrolito; b) capacitancia faradaica que se genera por la intercalación/deintercalación de cationes en la red del óxido durante los procesos de oxidación/reducción.²⁸²

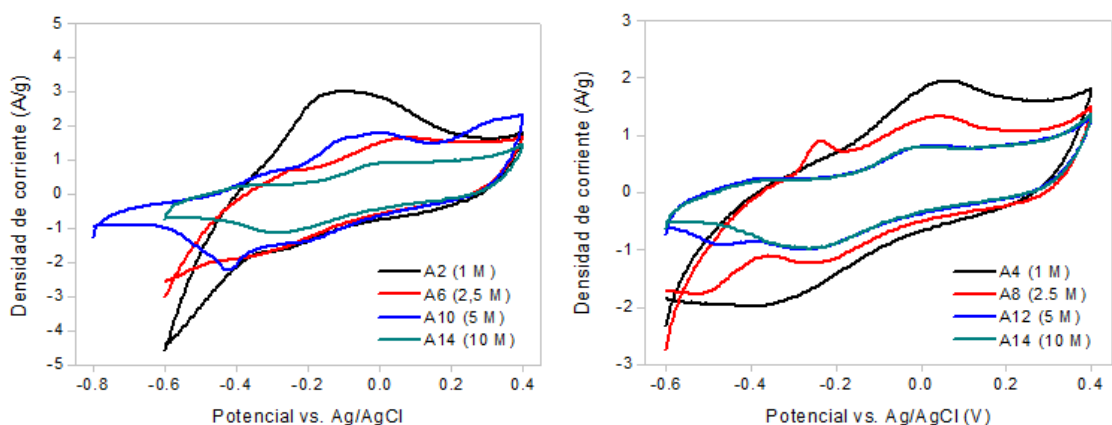


Figura 5.43. Voltametrías cíclicas de los electrodos formados por los nanomateriales GP-500/MnO_x precipitados con distintas concentraciones de hidróxido sódico. A la izquierda las curvas correspondientes de los materiales obtenidos con la adición de NaOH lenta y a la derecha con adición de NaOH rápida.

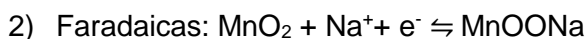
En general, la capacitancia de los óxidos de manganeso proviene principalmente de los procesos pseudocapacitivos redox, que envuelven el intercambio de protones y/o cationes entre el electrodo y el electrolito además de transiciones entre los diferentes estados de oxidación, Mn(III)/Mn(II), Mn(IV)/Mn(III), y Mn(VI)/Mn(IV).^{283,284} Además de la pseudocapacidad, los materiales presentan un comportamiento capacitivo, debido a la formación de la doble capa electroquímica (aportada por el GP-500) que tiene contribución en la capacitancia específica total de los materiales.

Como puede verse en la Figura 5.43, en el rango de potencial estudiado, todos los materiales muestran picos asociados con fenómenos faradaicos desviándose del comportamiento de un supercondensador ideal (doble capa). Aunque es difícil diferenciar la estructura de los óxidos cristalinos por sus picos faradaicos (picos de MnO₂ y Mn₃O₄ en potenciales próximos),²⁸⁵ parece intuirse que en los casos donde existen mezclas de óxidos (NaOH 2.5 y 5 M), aparecen varios picos de oxidación/reducción, mientras que cuando solo hay presencia de un tipo de óxido hay un pico de reducción y otro de oxidación.

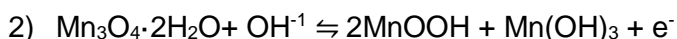
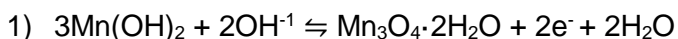
Se ha observado que la densidad de corriente y el área de la curva aumentan cuando la concentración de NaOH empleada en la síntesis es menor debido a que la actividad electroquímica de los nanomateriales obtenidos en estos casos es mayor. Cuando la velocidad de adición de la disolución de NaOH es lenta y las molaridades son bajas (1 M y 2.5 M) las curvas son más asimétricas y presentan mayor inclinación. Los procesos electroquímicos tienden a ser más irreversibles. Mientras que, los electrodos de los materiales sintetizados con concentraciones elevadas de NaOH (5 M y 10 M) presentan

curvas voltamétricas más simétricas y con pocas diferencias. Cuando la velocidad de adición es rápida, los ciclos son más parecidos entre sí y los picos redox se producen a potenciales más cercanos.

El almacenamiento de carga para los electrodos fabricados a partir de GP-500 y MnO_2 (A2, A4 y A6) puede explicarse mediante las reacciones que se presentan a continuación en electrolitos acuosos:²⁸²



Los mecanismos de las reacciones Faradaicas para los distintos picos que pueden distinguirse en las CV de los electrodos de GP-500/ Mn_3O_4 (A8, A10, A12, A14 y A16) pueden explicarse de la siguiente manera:²⁸⁶



La capacitancia específica de los materiales se investigó por experimentos galvanostáticos de carga y descarga. En la Figura 5.44 se recogen las curvas para los electrodos sintetizados a baja densidad de corriente 1 A/g.

La pendiente de las curvas galvanostáticas se aparta de la linealidad típica del comportamiento de doble capa, tanto en los procesos de carga como de descarga, siendo esta desviación mayor para las muestras obtenidas a partir de bajas concentraciones de NaOH, debido a la presencia de reacciones faradaicas asociadas a los óxidos depositados sobre el material grafénico. Los mayores tiempos de descarga se obtienen con las muestras que fueron precipitadas con NaOH de molaridad 1. La explicación se debe a que estos nanomateriales son MnO_2 con una fase cristalina δ , que tienen una estructura de capas que permite el fácil acceso de los iones a los sitios activos del electrodo, dando lugar a un mayor almacenamiento de cargas.

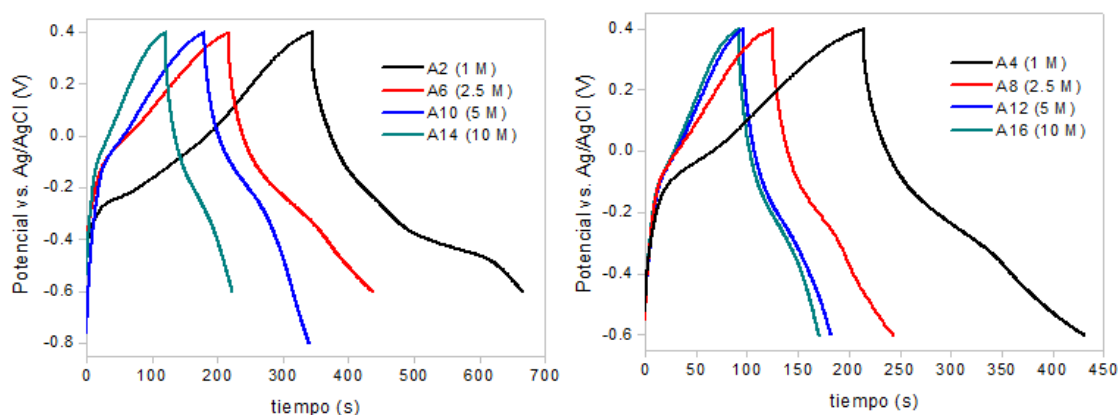


Figura 5.44. Resultados galvanostáticos obtenidos a 1 A/g de los materiales de electrodo preparados con distintas concentraciones de hidróxido sódico. A la izquierda las curvas correspondientes de los materiales obtenidos con la adición de NaOH lenta y a la derecha con adición de NaOH rápida.

En todos los casos la capacitancia específica del electrodo se estimó a partir de la pendiente de las curvas de descarga. Los resultados de la capacitancia específica de los materiales activos del electrodo y de la superficie específica calculada con el método BET a partir de curvas de adsorción/desorción de N_2 se recogen en la Tabla 5.15.

Tabla 5.15. Contenido en óxido (% MO_x), capacitancia específica de los electrodos formados por grafeno/ MnO_x a 1 A/g (C_e) y superficie específica (S_{esp}).

Adición lenta					
[NaOH] (M)	ID	C_e (F/g)	DRX	S_{esp} (m ² /g)	% MO_x
1	A2	438	δ - MnO_2	292	51
2.5	A6	301	δ - MnO_2 / Mn_3O_4	258	50
5	A10	224	δ - MnO_2 / Mn_3O_4	219	50
10	A14	137	Mn_3O_4	255	48
Adición rápida					
1	A4	292	δ - MnO_2	320	48
2.5	A8	154	δ - MnO_2 / α - MnO_2	226	52
5	A12	117	Mn_3O_4	206	50
10	A16	105	Mn_3O_4	272	49

Los valores de capacitancia específica calculados para todas las muestras son mucho más altos que la capacitancia del Mn_3O_4 de partida (3 F/g) debido no sólo a la disminución del tamaño de las nanopartículas o del cambio de la naturaleza cristalina, sino también a que los óxidos de manganeso obtenidos presentan baja cristalinidad.²⁸⁷ Los valores también fueron superiores a los del GP-500 (94 F/g), ya que las reacciones

que sufren los materiales son distintas: el nanomaterial híbrido presenta un comportamiento capacitivo aportado por el material carbonoso en combinación con la naturaleza pseudocapacitiva asociada al óxido metálico.

El valor más elevado de capacitancia se obtiene cuando el óxido de manganeso se precipita con una disolución de NaOH 1 M y el valor más bajo cuando se precipita con 10 M. Esto corrobora los resultados obtenidos en las voltametrías cíclicas, donde las mayores áreas se producían cuando se precipitaban los MnO_x con una disolución de NaOH 1 M. Además, puede observarse que los materiales obtenidos tras adicionar la base de forma rápida tienen peores valores de capacitancia específica, pero como contrapartida, los ciclos parecen más reversibles y simétricos.

Para poder comparar los resultados se estudiaron las propiedades electroquímicas sólo de los óxidos metálicos, obtenidos bajo las mismas condiciones que los nanomateriales híbridos. Los resultados de capacitancia se recogen en la Tabla 5.16.

Tabla 5.16. Capacitancia específica de los electrodos formados por óxidos de manganeso a 1 A/g (C_e) y superficie específica (S_{esp}).

Adición lenta				
[NaOH] (M)	ID	C_e (F/g)	DRX	S_{esp} (m ² /g)
1	A1	613	$\delta\text{-MnO}_2$	305
2.5	A5	324	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	86
5	A9	201	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	89
10	A13	191	Mn_3O_4	113
Adición rápida				
1	A3	498	$\delta\text{-MnO}_2$	320
2.5	A7	428	$\delta\text{-MnO}_2/\alpha\text{-MnO}_2$	226
5	A11	300	Mn_3O_4	206
10	A15	157	Mn_3O_4	272

Lo primero que destaca de la Tabla 5.16, son los valores de superficie específica obtenidos. Comparando este dato con el del óxido de manganeso (II, III) comercial (Sigma-Aldrich 377473 S = 0.7 m²/g), las nanopartículas obtenidas mediante las síntesis descritas presentan mayor área superficial. Como puede verse, la tendencia que sigue este valor es de disminución al aumentar la concentración del hidróxido sódico en la etapa de precipitación. Esta evolución se observa sobre todo cuando en lugar de trabajar con NaOH 1 M se trabaja con NaOH 2.5 M. Correlacionando la superficie específica con los valores de difracción de rayos X la mayor superficie se corresponde con los óxidos

δ -MnO₂, cuya estructura es laminar, con un amplio espacio entre láminas. Por el contrario, la menor superficie específica se asocia con la estructura del Mn₃O₄ hausmanita.²⁸⁸

Cabe destacar el valor de C_e de la muestra A1, excepcional si se comprara con materiales de electrodo tanto comerciales como reportados en la literatura científica. Los altos valores de capacitancia específica obtenidos sin grafeno nos permiten afirmar que la capacitancia de los nanomateriales híbridos depende fundamentalmente de la pseudocapacitancia de los óxidos y no de la capacitancia asociada a la doble capa del grafeno. La pseudocapacitancia depende de la intercalación y posterior deintercalación de los cationes en la estructura del óxido, por lo que solo aquellas estructuras cristalógicas con un tamaño de túnel amplio que permita acomodar dichos iones pueden contribuir a la capacitancia. Por tanto, las propiedades electroquímicas dependen fuertemente del estado de oxidación y de la estructura cristalina.²¹³ El óxido de manganeso (II, III), presenta una estructura cristalina con muy baja superficie específica efectiva (Figura 5.45). Por estas características, las reacciones pseudocapacitivas ocurren en mucha menor medida en comparación con los óxidos de manganeso (IV) sintetizados a bajas concentraciones de NaOH, dando menor capacitancia.

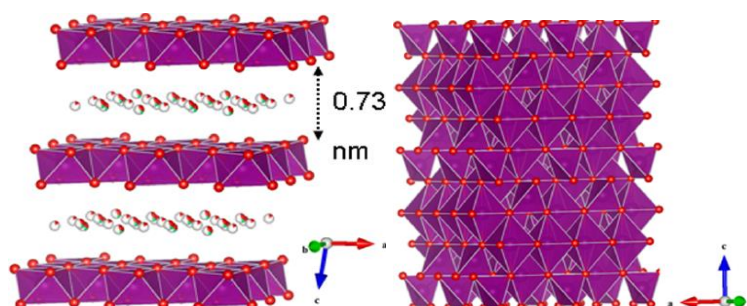


Figura 5.45. Estructura cristalina del δ -MnO₂ (izq.) y Mn₃O₄ (dcha.).²⁸⁸

Además de la superficie disponible para las reacciones faradaicas, el grado de cristalinidad es uno de los factores fundamentales que afectan a la pseudocapacidad de los óxidos metálicos. En general, una estructura amorfa, como la obtenida en las síntesis, exhibe un rendimiento electroquímico superior que una estructura bien cristalizada debido a que la primera puede hacer que las reacciones sean rápidas, continuas y reversibles, y tengan lugar no solo en la superficie sino también en el interior de las partículas del óxido.^{287,289} Por tanto, una estructura amorfa con una morfología altamente porosa es beneficiosa para la accesibilidad iónica y la difusión de los cationes. Sin embargo, es bien sabido que los óxidos metálicos pobremente cristalizados tienen

peor conductividad eléctrica que los óxidos cristalinos, dando una mayor resistencia electrónica (para evitarlo se adiciona el grafeno) y limitando su pseudocapacidad.^{287,289}

Si se comparan los datos de capacitancia específica obtenidos para los óxidos metálicos aislados con los valores de los nanomateriales híbridos G/MnO_x, puede afirmarse que la presencia del material carbonoso disminuye la capacitancia del nanomaterial. El motivo de esta reducción puede atribuirse a la disminución del contenido de óxido en el electrodo final formado.

A pesar de esta disminución, la presencia de grafeno aporta al electrodo otras ventajas como son la mejora de ciclabilidad del material y un incremento de la conductividad de la muestra como se expone a continuación. Para corroborar esto, se realizaron experimentos galvanostáticos variando la densidad de corriente y el número de ciclos de carga/descarga (presentado más adelante).

En la Figura 5.46 se representa la capacitancia específica de los electrodos de grafeno GP-500, del material grafeno/ δ -MnO₂, A2 y del material δ -MnO₂, A1 en función de la densidad de corriente.

En todos los casos se observó que, al testar los nanomateriales como electrodos, los valores de capacitancia disminuyen al aumentar la densidad de corriente empleada en el análisis, siendo más acusada esta disminución en el caso de la muestra del óxido de manganeso sin grafeno. Esta caída, también presente en el nanomaterial GP500/ δ -MnO₂ se atribuye a la disminución del tiempo de intercalación de los iones en los electrodos cuando se aumenta la densidad de corriente, además de que se aumenta la oposición al movimiento de las cargas (resistencia).

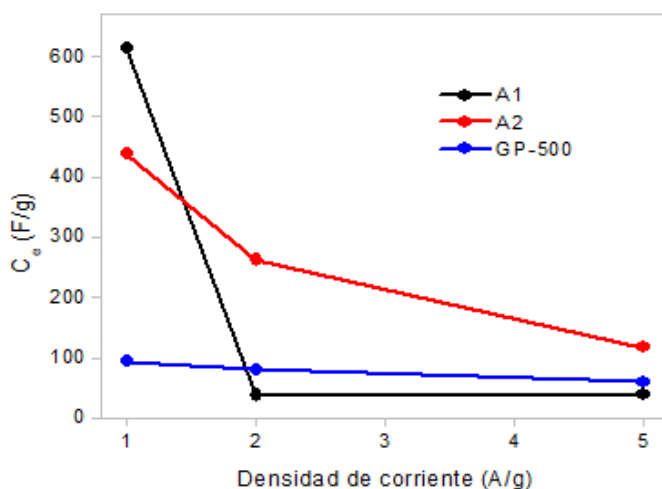


Figura 5.46. Evolución de la capacitancia específica de la muestra A1, δ -MnO₂, de la muestra A2, GP-500/ δ -MnO₂ y del grafeno GP-500 con la densidad de corriente.

De esta manera, los elementos que presentan mayor caída o, dicho de otra forma, peor retención de la capacitancia con la densidad de corriente, suelen poseer una mayor resistencia interna. Los óxidos de manganeso son compuestos que se originan a partir de la combinación del oxígeno con un metal, unidos por un enlace iónico. Los compuestos iónicos no conducen la electricidad en estado sólido, ya que sus cargas están fijas en la red cristalina.^{290,291} Al combinarlos con un soporte grafénico de elevada superficie específica y buena conductividad eléctrica, se le aportan canales para mejorar la transferencia de carga a través del material, reduciendo la capacidad aislante de los óxidos (efecto sinérgico)²⁸⁹ y aportando al material una mayor retención de la capacitancia con la densidad de corriente.

5.3.2. Aporte de energía: baño de ultrasonidos

En el apartado anterior se ha mostrado que la síntesis de nanomateriales a partir de la disolución de óxidos metálicos comerciales en disolventes ácidos y su posterior precipitación, permite la obtención de nanomateriales híbridos que dan una respuesta electroquímica muy superior a la de los materiales comerciales. En este apartado se abordó el estudio de las propiedades macroscópicas de los nanomateriales en función del uso de ultrasonidos en la etapa de precipitación.

Debido al difícil control de las condiciones para la precipitación de las nanopartículas del ZnO, se descartó para este estudio. Partiendo entonces del Mn₃O₄ comercial y, tras haberse disuelto en el disolvente ácido malónico:agua (1:6), se colocó la mezcla en un baño de ultrasonidos y mientras se sonicó, se adiciona la disolución del hidróxido de sodio hasta alcanzar pH superiores a 10. Al igual que con la agitación mecánica, se estudió la influencia de la concentración de la disolución de hidróxido sódico y su velocidad de adición.

La morfología de los nanomateriales sintetizados fue estudiada por microscopía de transmisión electrónica. En la Figura 5.47 se representan los materiales obtenidos para dos concentraciones distintas de hidróxido sódico y las dos velocidades de adición de dichas disoluciones.

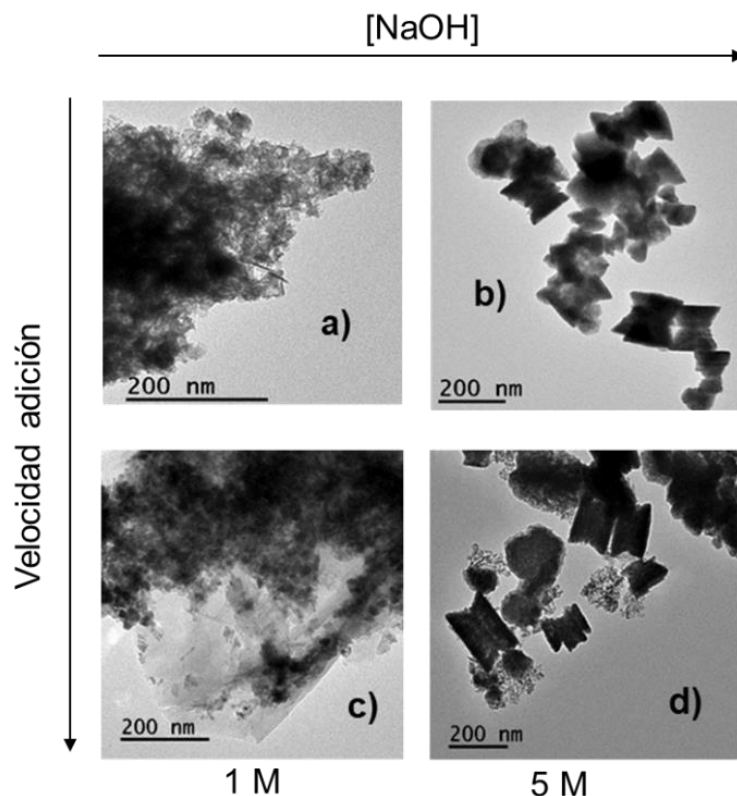


Figura 5.47. Imágenes de TEM de los nanomateriales de grafeno y MnO_x con hidróxido sódico a) B1, b) B2, c) B5, d) B6 preparadas en presencia de energía ultrasonidos.

Como en las muestras obtenidas en presencia de energía mecánica, la morfología de los óxidos de manganeso se ve influenciada por la concentración de la base empleada y la velocidad a la que ésta se adiciona. Para cuando la disolución de NaOH empleada durante la precipitación presentó concentraciones de 1 M y una adición lenta (a), las nanopartículas del óxido exhibieron tamaños inferiores a 10 nm y una morfología poco definida. De forma similar, para la misma concentración de la disolución de NaOH, pero cambiando la velocidad de adición (c), la morfología de las partículas continúa siendo indefinida, pero con un ligero aumento de tamaño. Un incremento de la concentración hasta 5 M da lugar a estructuras de doble cono de tamaños superiores a 50 nm cuando la adición es lenta (b) y una mezcla de morfologías cuando la adición es rápida (d).

La fase cristalina de cada una de las muestras representadas se analizó por difracción de rayos X. Los difractogramas se plasman en la Figura 5.48.

Las muestras sintetizadas a concentraciones de NaOH 1 M muestran dos picos débiles y amplios a $2\theta = 37^\circ$ y $2\theta = 67^\circ$. Además, cerca de $2\theta = 12^\circ$, los materiales presentan una pequeña señal, muy poco intensa, atribuible a una fase $\delta\text{-MnO}_2$ amorfa

(JCPDS No. 80-1098).^{292,293} Un aumento en la molaridad de la disolución básica a 5 M ha dado lugar a otra fase cristalina, amorfa, donde las señales de difracción pueden atribuirse a Mn_3O_4 (JCPDS No. 18-0803).

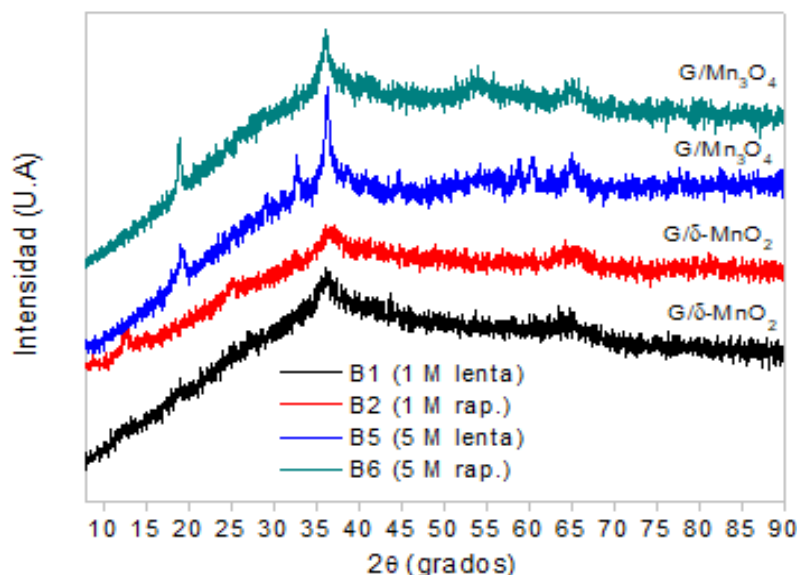


Figura 5.48. Difracción de rayos X de óxidos de manganeso obtenidos en presencia de ultrasonidos a distintas concentraciones y velocidades de adición de la base.

Los resultados mostrados son similares a los obtenidos cuando el aporte de energía durante la etapa de precipitación fue por agitación mecánica. Sin embargo, las síntesis que emplean sonicación son menos reproducibles, debido a que las condiciones de operación son más difíciles de controlar. La energía aportada al medio de reacción depende del número de muestras presentes en el baño de sonicación, de la temperatura que alcanza el agua del equipo, del tipo de equipo, etc. Unido a esto, el medio de reacción al adicionar la disolución básica no es homogéneo puesto que la energía no es suficiente para promover la agitación dentro de los recipientes, formándose un sistema bifásico en donde el pH sólo aumenta en una porción del material.

El comportamiento de las muestras también se evaluó electroquímicamente en un electrolito acuoso básico KOH 1 M, en celdas de tres electrodos. Los valores de la capacitancia de los nanomateriales compuestos de grafeno y óxido metálico, junto con su contenido en óxido se resumen en la Tabla 5.17.

Tabla 5.17. Contenido en óxido (% MO_x), capacitancia específica de los electrodos formados por GP-500/MnO_x a 1 A/g (C_e) en KOH 1M.

Adición lenta				
[NaOH] (M)	ID	C _e (F/g)	DRX	% MO _x
1	B1	488	δ-MnO ₂	53
2.5	B3	402	δ-MnO ₂ /Mn ₃ O ₄	56
5	B5	161	Mn ₃ O ₄	51
10	B7	111	Mn ₃ O ₄	49
Adición instantánea				
1	B2	369	δ-MnO ₂	51
2.5	B4	102	δ-MnO ₂ /α-MnO ₂	51
5	B6	159	Mn ₃ O ₄	46
10	B8	116	Mn ₃ O ₄	48

Los valores de capacitancia específicos obtenidos siguen la misma tendencia que los observados para las muestras sintetizadas en presencia de agitación mecánica, aunque son ligeramente superiores: los valores disminuyen cuando se aumenta la concentración de hidróxido sódico. Cuando el NaOH se adiciona al sistema a una velocidad lenta, los nanomateriales sintetizados presentan valores de capacitancia específica más elevados. Esto está de acuerdo con la morfología, los estados de oxidación y la naturaleza cristalina observados, donde los menores tamaños de partícula se obtienen a velocidades de adición de la disolución de NaOH más lentas, y la fase δ-MnO₂, más activa electroquímicamente, se produce cuando las molaridades de dichas disoluciones son bajas.²¹³

5.3.3. Estudio de la ciclabilidad de los materiales

Se ha estudiado la retención de la capacitancia de los materiales sintetizados en presencia de agitación mecánica con los ciclos de carga/descarga. Estas medidas fueron realizadas en una celda de tres electrodos aplicando una densidad de corriente de 1 A/g y 500 ciclos consecutivos de carga/descarga en el electrolito acuoso KOH 1 M. En la Figura 5.49, a modo de ejemplo, se recoge la variación de la capacitancia específica respecto al número de ciclos de la muestra A2 (G/δ-MnO₂), así como la variación para el grafeno GP-500, el óxido de manganeso comercial (Mn₃O₄), y el óxido de manganeso preparado por el mismo procedimiento de síntesis (A1, δ-MnO₂).

Las nanopartículas de óxido de manganeso (IV) preparadas para la adición de la disolución de NaOH de concentración 1 M de forma lenta, muestran una primera descarga muy prometedora (alto valor de capacitancia). Sin embargo, presentan una ciclabilidad pobre, perdiendo prácticamente toda su capacitancia después de los primeros ciclos de carga/descarga. Por otro lado, el nanomaterial híbrido constituido por grafeno y δ -MnO₂ sintetizado bajo las mismas condiciones, pierde capacitancia de forma constante con el aumento de ciclos hasta el ciclo número 50, después del cual continúa perdiendo capacitancia a una menor velocidad hasta estabilizarse, mostrando una capacitancia similar a la del grafeno (empleado como soporte) al final de los 500 ciclos. Es decir, la ciclabilidad es mejor cuando se añade GP-500 al óxido metálico.

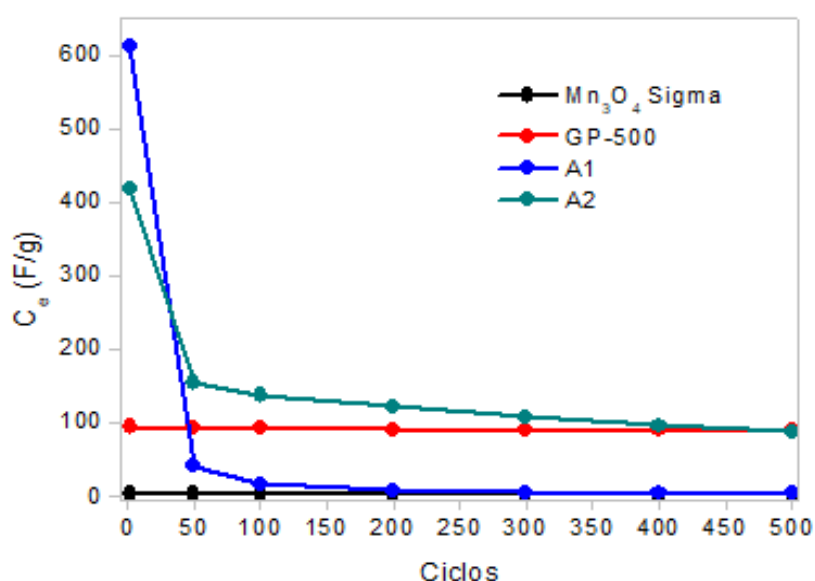


Figura 5.49. Evolución de la capacitancia específica de la muestra A1 (azul), δ -MnO₂, de la muestra A2 (verde), GP-500/ δ -MnO₂, del grafeno GP-500 (rojo) y del Mn₃O₄ comercial con los ciclos de carga/descarga.

Por el contrario, y como es típico de los materiales carbonosos, el grafeno es el único material que tuvo una pequeña pérdida de capacitancia durante los dos primeros ciclos para después mantenerse estable.

Los valores de retención de la capacitancia después de los 500 ciclos para los materiales sintetizados en presencia de agitación mecánica se muestran en la Tabla 5.18.

Tabla 5.18. Retención de la capacitancia de los nanomateriales híbridos y de los óxidos de manganeso obtenidos en presencia de agitación mecánica tras 500 ciclos.

[NaOH] (M)	Adición lenta				Adición rápida			
	ID	MnO _x %retención	ID	G/MnO _x %retención	ID	MnO _x %retención	ID	G/MnO _x %retención
1	A1	1	A2	20	A3	2	A4	36
2.5	A5	30	A6	39	A7	34	A8	44
5	A9	34	A10	38	A11	42	A12	67
10	A13	49	A14	58	A15	40	A16	54

Como puede observarse, el estado de oxidación y la fase cristalina del óxido, también juegan un papel importante en la estabilidad de los materiales con el ciclado. Algunos autores atribuyen la baja ciclabilidad de las muestras constituidas por óxidos de manganeso (IV) a su transformación hacia Mn₃O₄ en electrolitos básicos²²⁶ y otros a procesos de disolución, colapso de la estructura cristalina y/o pasivación superficial.²⁸⁷ Como se ha expuesto en el mecanismo de reacción, los grupos OH⁻ parecen tener una fuerte influencia sobre la fase cristalina del óxido de manganeso. Al emplear un electrolito acuoso de KOH, la presencia de los aniones puede contribuir a la transformación irreversible de los materiales hacia Mn₃O₄. Este óxido presenta una morfología mucho menos accesible para los iones del electrolito lo que explicaría la disminución de la capacitancia específica con los ciclos de carga y descarga de los materiales analizados en este trabajo. También ha sido reportado que, el MnO₂ en medio acuoso (el electrolito), evoluciona a Mn²⁺, solubilizándose en el medio y provocando la pérdida progresiva del material activo en el electrodo, disminuyendo la ciclabilidad.²⁸⁷

5.3.4. Conclusiones

Se ha desarrollado un método para la preparación de diferentes nanomateriales. El proceso se basa en la disolución de ZnO y Mn₃O₄ comerciales en un disolvente compuesto por ácido malónico en agua en una proporción molar determinada, seguido de su precipitación adicionando una disolución alcalina. A través de un control adecuado de los parámetros clave: la concentración de la disolución alcalina, su velocidad de adición y el pH final, la morfología, la naturaleza del producto y la fase cristalina en el caso del manganeso, pueden modificarse.

rGO/ZnO: la presencia de una elevada concentración de NaOH promueve la aglomeración y el crecimiento de las partículas en una dirección dando lugar a un producto que pasa de una morfología esférica a estructuras en forma de flor. Cuando la

velocidad de adición de la base es elevada, la formación de las estructuras flor es más significativa, pero su contribución a las propiedades macroscópicas finales es menor que el que tiene un cambio en la molaridad de la disolución de NaOH. Los nanomateriales híbridos formados exhibieron bajas propiedades electroquímicas (valores de C_e alrededor de 45- 55 F/g).

G/MnO_x: la morfología de estas nanopartículas se vio altamente influida por la molaridad y la velocidad de adición de la base añadida, pudiendo destacar la formación de partículas mayores al aumentar la concentración de la disolución de NaOH. La naturaleza cristalina de los materiales sufrió una gran dependencia de estos parámetros. A bajas molaridades y velocidades la fase predominante fue δ -MnO₂, mientras que, a altas, la especie predominante fue Mn₃O₄.

Los valores de capacitancia específica de las muestras preparadas fueron muy superiores a los del grafeno de partida (94 F/g). La capacitancia más alta se obtuvo para la muestra G/ δ -MnO₂ con 438 F/g, atribuyéndose la mayor parte de la contribución al óxido metálico. Según se aumentó la molaridad del NaOH y, por tanto, se alteró la fase cristalina del óxido, los valores de capacitancia de los nanomateriales fueron disminuyendo.

El rendimiento de los materiales como supercondensadores se estudió para 500 ciclos de carga y descarga. Aquellos que se sintetizaron con altas concentraciones de NaOH mostraron las mayores retenciones de la capacitancia después de ciclarse. Se vio que la adición de grafeno al MnO_x, mejoraba la retención de la capacitancia con el número de ciclos.

A su vez, los materiales se compararon con otros sintetizados en presencia de energía de ultrasonidos. No se observaron grandes diferencias con respecto a los procesos en los que el medio de reacción se homogeneiza mediante agitación mecánica.

5.4. Selección de la síntesis para escalar

Todas las síntesis estudiadas a nivel de laboratorio permiten la obtención de materiales híbridos compuestos por grafeno y un óxido metálico. Sin embargo, el escalado no va a realizarse para todos los procedimientos. Se ha seleccionado la síntesis por disolución ácida y precipitación con NaOH. Este método presenta varias ventajas respecto al resto de síntesis estudiadas como se resume en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19. Comparación de los métodos de síntesis empleados en el laboratorio.

	Disolución en disolventes ácidos	Empleo de DES	Precipitación de precursores
Propiedades del producto obtenido	Buena morfología y alta capacitancia de los nanomateriales	Morfología pobre y baja capacitancia	Buena morfología y alta capacitancia
Rendimiento del proceso	>90%	>90%	Inferior al 90%
Precursores/disoluciones	Inocuos	Inocuos	Tóxicos
Post-tratamientos	Lavado	Lavado + tratamiento térmico	Lavado

Por un lado, los disolventes empleados no presentan toxicidad, son en su mayoría acuosos, y poseen baja viscosidad lo que facilita el tratamiento de las disoluciones. En segundo lugar, se obtienen nanopartículas de forma relativamente sencilla, con la adición de una base. Si bien, es cierto que el proceso requiere un control preciso de los parámetros de síntesis con el fin de obtener las propiedades electroquímicas deseadas, es susceptible de escalarse. Mediante la planta piloto es posible lograr un mejor control de estas variables eliminando los fallos humanos.

Capítulo 6

Síntesis de nanomateriales a escala planta piloto

Capítulo 6

Síntesis de nanomateriales a escala planta piloto

La ciencia de nanomateriales intenta proporcionar beneficios a la sociedad, superando los desafíos tecnológicos. Durante los s. XX y s. XXI el desarrollo de materiales ha permitido grandes mejoras en sectores industriales variados, como el de la construcción y las telecomunicaciones y se han desarrollado nuevos sistemas de almacenamiento energético. Sin embargo, muchos de los avances en el desarrollo de nuevos materiales aún se encuentran en una etapa prematura, lejos de las aplicaciones comerciales.

En el ámbito de los nanomateriales, existen aún ciertas barreras tecnológicas que dificultan la producción industrial y comercialización de algunos productos cuyas propiedades a escala académica presentan propiedades extraordinarias. Para lograr una producción industrial adecuada, hay ciertos puntos clave que deben cumplirse.²⁹⁴

La comprensión de las diferencias existentes entre las técnicas a escala industrial y de laboratorio es crucial. Además de las técnicas de procesamiento, los mecanismos físico-químicos y la dinámica de flujo pueden ser diferentes cuando se cambia de escala. La implementación de tecnologías de vanguardia como el plasma, la ablación láser, los métodos de ultrasonidos o los procesos solvotermales, se están utilizando para este propósito.

En este capítulo se describe la producción a escala planta piloto de los nanomateriales seleccionados en el capítulo anterior. El método seleccionado para este escalado fue aquel en el que las nanopartículas de los óxidos metálicos son obtenidas mediante solubilización de los precursores comerciales en un disolvente acuoso ácido, en presencia de grafeno.

Para escalar el proceso de la síntesis de los nanomateriales híbridos a nivel de planta piloto, se realizaron algunos cambios: aumento de los volúmenes, de las concentraciones de las disoluciones usadas en la síntesis, y, de las cantidades de los precursores para obtener entre 4 y 9 g de material. Se trabajó con mayores velocidades de agitación y se empleó un equipo de sonicación industrial.



Figura 6.1. Planta piloto empleada para el escalado de la síntesis de producción de nanomateriales.

En las síntesis a nivel laboratorio se observaron algunas variables importantes que se deben controlar para obtener nanomateriales con las propiedades adecuadas para ser aplicados en sistemas de almacenamiento de energía reales. Dichas variables fueron: la concentración del disolvente ácido, la concentración de la disolución básica y su velocidad de adición, la energía aportada en la etapa de precipitación de las nanopartículas, el pH alcanzado en la misma, y la temperatura del proceso.

6.1. Pruebas previas al uso de la planta piloto

Previo al escalado de la preparación de los nanomateriales en la planta piloto, se realizaron una serie de pruebas. Por un lado, se estudió el efecto del aporte de una energía de ultrasonidos de forma directa al medio durante la etapa de precipitación. Por otro, se evaluó la influencia de un cambio en la proporción ácido malónico:agua del disolvente sobre las propiedades de los productos finales. Un esquema de los procesos llevados a cabo en este apartado se muestra en la Figura 6.2.

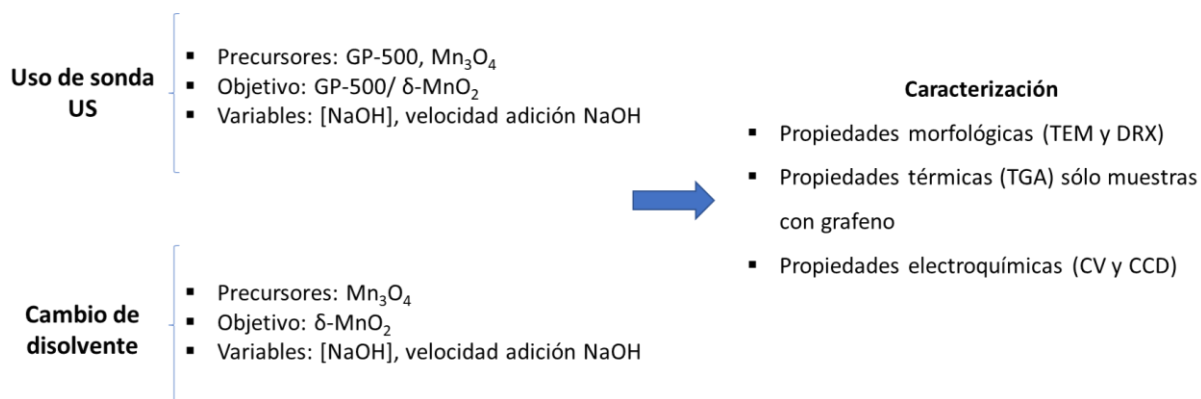


Figura 6.2. Esquema de las etapas previas al escalado en planta piloto.

Estas pruebas se hicieron con objeto de profundizar en el conocimiento del proceso y optimizar el uso de recursos, de la energía y los materiales.

6.1.1. Estudio de la adición del hidróxido sódico durante la etapa de precipitación en presencia de sonda de ultrasonidos

Antes de proceder a realizar la experimentación en la planta piloto se llevaron a cabo una serie de pruebas empleando una sonda de ultrasonidos en la etapa de precipitación (Figura 6.3), con el fin de determinar su influencia en la morfología y propiedades del producto final. La utilización de sondas ultrasónicas permite transmitir la energía



Figura 6.3. Síntesis con sonda de ultrasonidos.

acústica directamente al medio de reacción en lugar de depender de la transmisión de la energía a través de las paredes de vidrio de los recipientes empleados en la síntesis y a través del agua del baño, aumentando la cantidad de energía aportada a la reacción.

Este sistema es muy similar al equipo de ultrasonidos instalado en la planta piloto, con la diferencia de que los ensayos realizados en él son estancos y que se emplea una celda de mayor volumen.

La síntesis se realizó siguiendo las mismas etapas que a nivel de laboratorio, sustituyendo la agitación de la etapa de precipitación por la sonda de ultrasonidos. Estos ensayos se realizaron para producir materiales híbridos de grafeno y óxidos de manganeso (MnO_x). El ZnO fue descartado por el mismo motivo que cuando se empleó el baño de US: difícil control la precipitación de las nanopartículas.

La potencia de la sonda se ajustó a 80 W para todas las síntesis. Debido a la gran generación de calor por el equipo, además del carácter exotérmico de la reacción con el hidróxido sódico, se acopló un sistema de refrigeración termostático para mantener la temperatura constante a 10°C.

En estos estudios se han monitorizado las mismas variables del proceso de laboratorio para poder comparar los nanomateriales finales obtenidos:

- La concentración de la disolución básica adicionada para favorecer la precipitación de las nanopartículas sobre el grafeno. Se añadieron disoluciones acuosas de NaOH con valores de molaridad de 1 M, 2.5 M, 5 M y 10 M.
- La velocidad de adición de la disolución básica. Se ha empleado una velocidad de 0.43 L/h a la que a partir de ahora se denotará como lenta y una adición instantánea, descrita de forma homónima.

Como se ha visto, las propiedades morfológicas de las nanopartículas de los óxidos metálicos que forman parte de los nanomateriales híbridos, como son el tamaño de partícula, su cristalinidad y su fase cristalina, juegan un papel importante en las propiedades macroscópicas de los materiales, como es la capacitancia específica (C_e). En particular, cuando el tamaño de partículas se reduce a la nanoescala, el área superficial de los materiales aumenta, incrementando el espacio disponible para la intercalación/deintercalación de los iones del electrolito. Sin embargo, una de las dificultades que presenta la preparación de partículas nanométricas es la tendencia a aglomerarse. Los ultrasonidos se reportan como métodos eficientes para el control del tamaño sin aglomeración.²⁹⁵

En la Tabla 6.1 se vuelve a mostrar la Tabla 3.23 del Capítulo 3. Descripción experimental, con el fin de facilitar el entendimiento de los resultados expuestos.

Tabla 6.1. Repetición de la Tabla 3.23, donde se recogen los experimentos realizados con la punta de US para sintetizar nanomateriales de G/MnO_x en el disolvente formado por ácido malónico:agua en proporción molar 1:6. La velocidad lenta fue igual a 0.43 L/h.

ID	wt% G	[NaOH] (M)	Velocidad de adición
S1	50	1	lenta
S2	50	1	instantánea
S3	50	2.5	lenta
S4	50	2.5	instantánea
S5	50	5	lenta
S6	50	5	instantánea
S7	50	10	lenta
S8	50	10	instantánea

La naturaleza cristalina de las muestras preparadas se analizó por difracción de rayos X (DRX), y los análisis se detallan en la Figura 6.4. Al grafeno empleado como soporte se le atribuyen dos picos presentes en todos los difractogramas: $2\theta = 26^\circ$ y $2\theta = 44^\circ$. Las señales observadas cuando se realizó la síntesis con altas molaridades de NaOH (5 M y 10 M) fueron muy similares independientemente de la velocidad a la que se agregó la disolución alcalina y pueden relacionarse con el óxido de manganeso (II, III), Mn₃O₄ (JCPDS No. 18-0803). Las muestras preparadas con una disolución de NaOH 5 M para precipitar las nanopartículas metálicas (muestras S5 y S6), no presentan todas las señales del óxido, dado el carácter poco cristalino de las muestras.

Por otro lado, el nanomaterial obtenido con NaOH 1 M adicionado de forma lenta (muestra S1) presenta más señales correspondientes a la estructura cristalina del óxido metálico en el difractograma que la preparada en las mismas condiciones con adición instantánea (muestra S2). En el primer caso puede interpretarse que el producto está formado por δ -MnO₂ (JCPDS No. 80-1098) en combinación con Mn₃O₄, mientras que en el segundo sólo está presente el δ -MnO₂.

Los difractogramas asociados a los nanomateriales preparados con disoluciones de bajas concentraciones de NaOH pueden asignarse a las fases cristalinas δ -MnO₂ (JCPDS No. 80-1098), que en este caso presentan baja cristalinidad, mientras que las muestras obtenidas con elevadas concentraciones de hidróxido sódico se identifican como óxido de manganeso Mn₃O₄ (JCPDS No. 18-0803).

En cuanto a los materiales preparados con NaOH 2.5 M, en ambos casos (muestras S3 y S4) las señales pueden asociarse con una mezcla de δ -MnO₂ y Mn₃O₄. Conviene

indicar que en la muestra S4 la presencia de $\delta\text{-MnO}_2$ puede interpretarse como minoritaria, puesto que las señales poco definidas corresponden casi en su totalidad con Mn_3O_4 de bajo grado de cristalinidad.

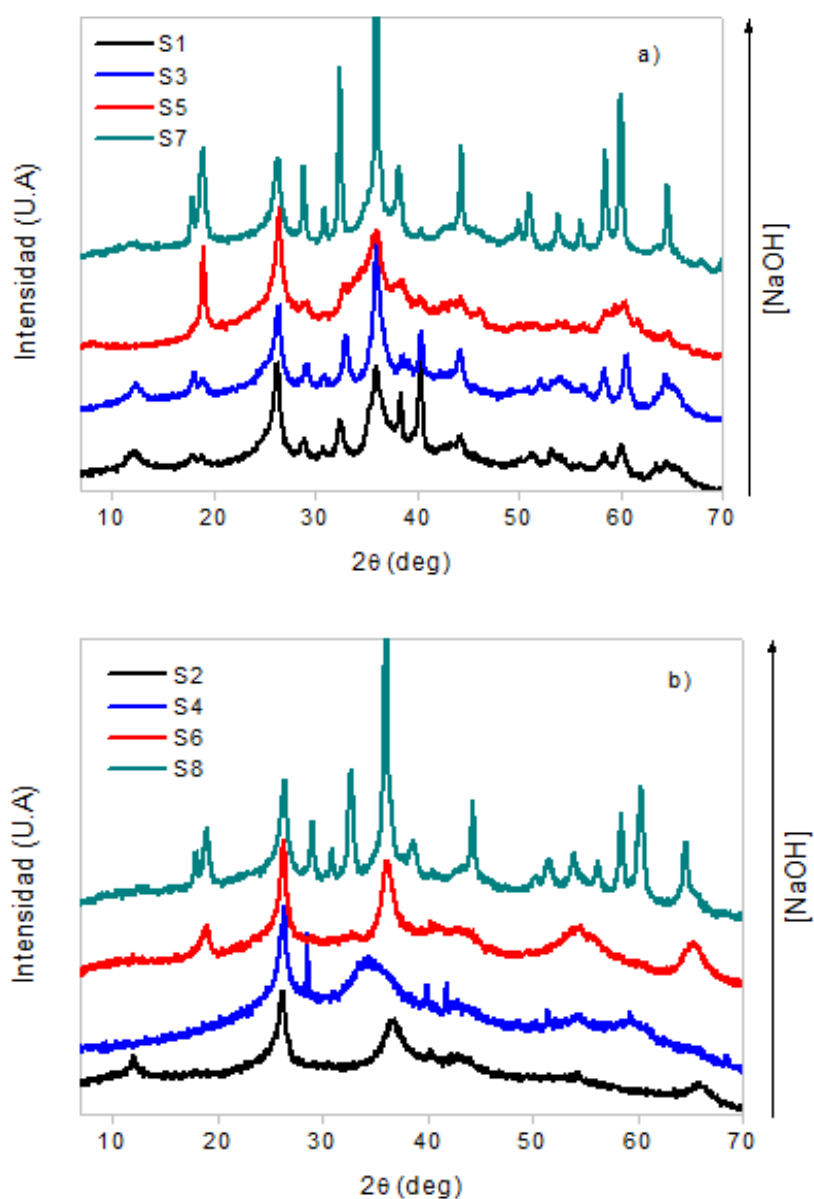
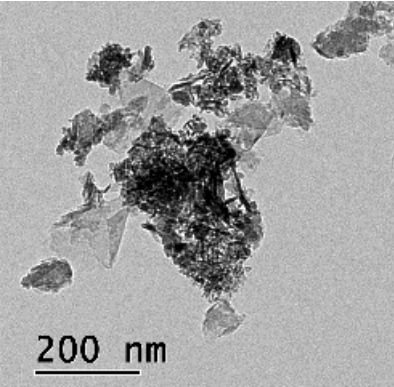
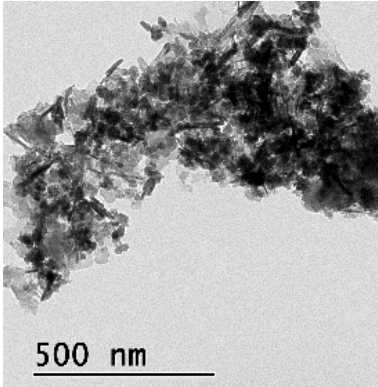
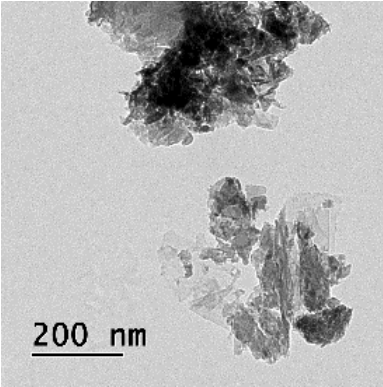
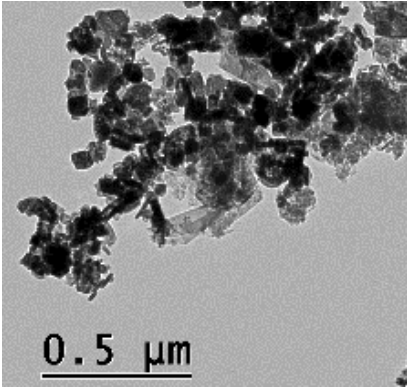
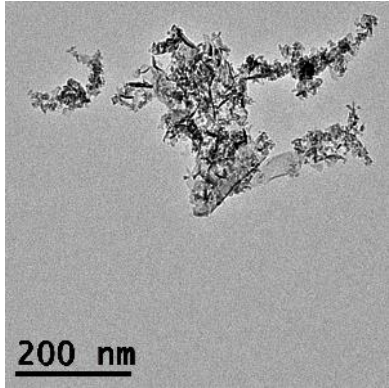
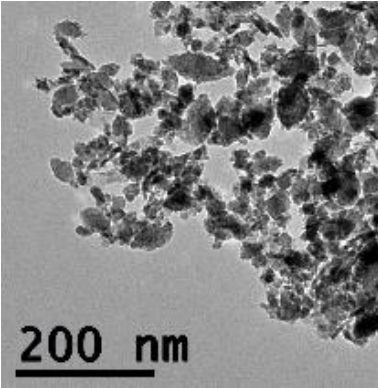
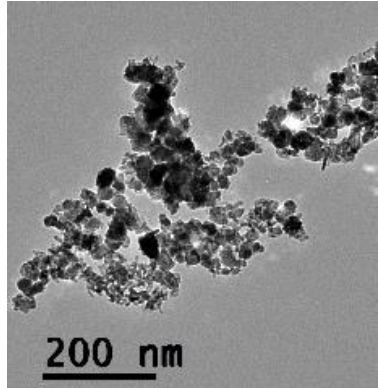
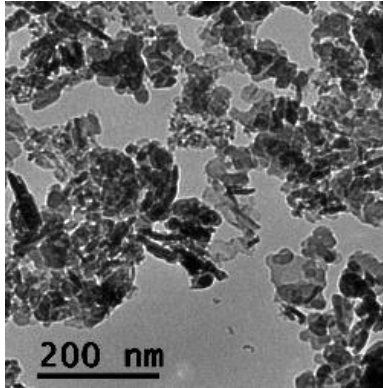


Figura 6.4. Difractogramas de las muestras de grafeno/ MnO_x obtenidas a diferentes molaridades y velocidades de adición de NaOH, a) lenta y b) instantánea.

La morfología y microestructura de las muestras de grafeno/óxidos de manganeso se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM), como se recoge en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Imágenes de TEM y fases cristalinas de las muestras híbridas de G/MnO_x sintetizadas en presencia de sonda de ultrasonidos bajo diferentes condiciones.

[NaOH]	1 M	2.5 M	5 M	10 M
ID	S1	S3	S5	S7
DRX	δ -MnO ₂ /Mn ₃ O ₄	δ -MnO ₂ /Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄
Adición lenta				
ID	S2	S4	S6	S8
DRX	δ -MnO ₂	δ -MnO ₂ /Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄
Adición instantánea				

Para poder estudiar la influencia de la energía de ultrasonidos aportada por la sonda en las propiedades de los nanomateriales, se comparan las morfologías presentadas con las obtenidas bajo agitación mecánica (Figura 5.42 del Capítulo 5). Como se observa en las imágenes de la Tabla 6.2, cuando la molaridad de la disolución básica empleada en la precipitación fue baja (muestras S1 y S2), la morfología y el tamaño de las nanopartículas obtenidas permanecen prácticamente idénticas a las obtenidas bajo agitación mecánica (como forma de homogeneización del medio de reacción). Sin embargo, cuando las disoluciones de NaOH empleadas fueron de concentraciones iguales o superiores a 5 M, el óxido de manganeso sintetizado presentó una microestructura aparentemente no relacionada con lo observado bajo el resto de las condiciones. Para esta concentración, las formas observadas bajo agitación (escala de laboratorio) fueron de doble cono para adiciones lentas y más redondeadas para adiciones rápidas, con tamaños de nanopartícula próximos a los 200 nm. En este caso, la forma de los materiales fue más ovalada y los tamaños comprenden dimensiones de 50 nm (muestras S5 y S6). De forma similar, las imágenes de los productos obtenidos con una molaridad igual a 10 presentan una morfología más clara y tamaños menores (muestras S7 y S8).

Estos resultados pueden atribuirse al efecto de la molaridad de la disolución de NaOH empleada en conjunto a la energía de sonicación. Con la sonda, la energía se transmite directamente al medio de reacción, donde se genera una mayor cantidad de ondas acústicas que se dispersan a lo largo de todo el volumen de reacción. Debido a las altas presiones y a las variaciones de calentamiento/enfriamiento alcanzadas bajo las condiciones de sonicación, se crean en el medio de reacción distorsiones que reducen la movilidad de los cristales en crecimiento, limitando su aumento de tamaño.^{296,297}

Además del estudio de la morfología y composición de las muestras, se han evaluado sus propiedades macroscópicas. La respuesta electroquímica de los materiales de electrodo formados por los óxidos de manganeso depositados sobre grafeno se ha estudiado, al igual que se analizó a nivel de laboratorio, en celdas de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue preparado con los nanomateriales obtenidos previamente, el contraelectrodo fue un hilo de platino enrollado, el electrodo de referencia Ag/AgCl y el electrolito, una disolución de hidróxido potásico 1 M. En la Tabla 6.3 se recogen los resultados de la capacitancia específica (C_e) de los distintos electrodos, calculados a partir de la pendiente de la curva de descarga del segundo ciclo de las medidas galvanostáticas, así como el contenido de óxido presente en cada muestra.

Tabla 6.3. Contenido en óxido (% grafeno/MnO_x), capacitancia específica de los electrodos formados por grafeno/óxidos de manganeso a 1 A/g en KOH 1M.

[NaOH]	Adición lenta			Adición instantánea		
	ID	C _e (F/g)	% MO _x	ID	C _e (F/g)	% MO _x
1	S1	254	55	S2	348	51
2.5	S3	281	54	S4	290	60
5	S5	231	58	S6	188	50
10	S7	133	52	S8	140	50

A diferencia de los valores observados en los nanomateriales preparados a nivel de laboratorio, no todos los materiales preparados con la sonda a 1 M dan estructuras δ -MnO₂. Solo para S2 se da esta estructura, coincidiendo con el valor más alto de capacitancia específica. La muestra S1 tiene en su composición Mn₃O₄, un material menos activo desde el punto de vista electroquímico que el δ -MnO₂.

Como tendencia general se observó que la capacitancia específica disminuye al aumentar la molaridad de la disolución de NaOH empleada en la etapa de precipitación, al igual que ocurriría con las muestras obtenidas a escala de laboratorio. Una vez más los resultados confirman que la molaridad de la disolución básica empleada durante la etapa de precipitación tiene una mayor contribución sobre las propiedades finales de los nanomateriales que la velocidad con la que se añade.

Comparando los valores de capacitancia específica obtenidos para las muestras preparadas en condiciones de precipitación asistida con sonda de ultrasonidos frente a los valores calculados cuando las muestras se sintetizaron en presencia de agitación mecánica, o en baño de ultrasonidos, se observa que, como tendencia general, las capacitancias específicas disminuyen de manera similar cuando se aumenta la molaridad de la disolución de NaOH. Para poder ilustrar mejor esta comparativa, los datos de capacitancia obtenidos en los distintos casos se recogen en las gráficas de la Figura 6.5.

Las propiedades electroquímicas para cada uno de los materiales sintetizados con velocidades de adición de la NaOH lentas son muy similares independientemente de cuál sea la fuente de energía aplicada al sistema o forma de homogeneización. Los datos siguen una tendencia idéntica: disminuyen progresivamente cuando se aumenta la concentración del NaOH. La capacitancia obtenida para las nanopartículas obtenidas con sonda de ultrasonidos no se ha visto aumentada a pesar de haber sintetizado óxidos de un tamaño menor.

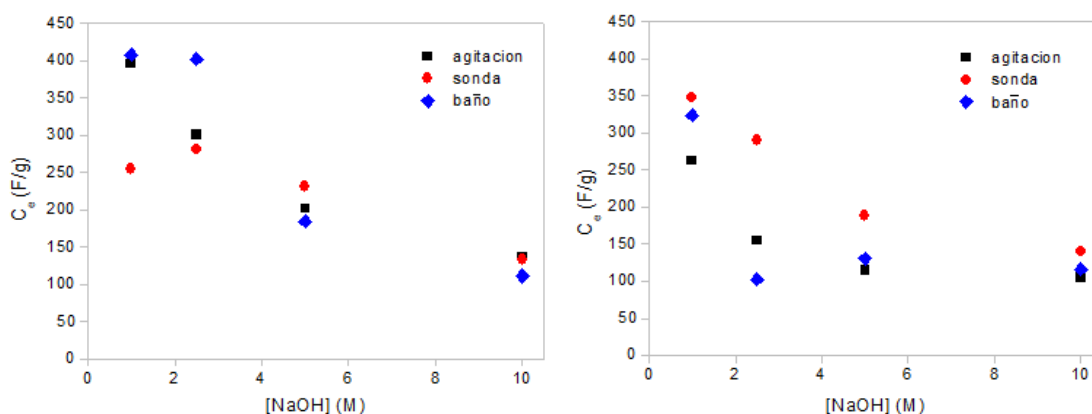


Figura 6.5. Comparativa de las capacitancias específicas obtenidas para los materiales sintetizados de grafeno/MnO_x variando la concentración de la base, y el aporte de energía empleado durante la etapa de precipitado. A la izquierda se representan los valores para una adición de NaOH lenta y a la derecha, los datos para una adición instantánea.

A la vista de los resultados se puede concluir que el factor que mayor contribución tiene sobre las propiedades electroquímicas no es la morfología, si no la naturaleza del óxido, y su cristalinidad.

6.1.2. Variación del disolvente: ácido malónico:agua (1:60)

Con vistas a disminuir los volúmenes empleados en la síntesis del producto, se ha estudiado la influencia de la reducción de la acidez del medio de reacción sobre las propiedades del producto final. En este caso, se empleó un disolvente con una concentración molar de ácido malónico 10 veces menor que la utilizada en el laboratorio, lo que reduce considerablemente la cantidad de NaOH requerida para alcanzar los pH críticos de precipitación (Tabla 6.4).

Tabla 6.4. Cantidades de hidróxido requeridas para precipitar partículas disueltas en 1 L de disolvente.

[NaOH] (M)	Volumen disolvente 1:6 (L)	Volumen disolvente 1:60 (L)
1	11.8	2.0
2.5	5.1	0.8
5	2.8	0.4
10	1.3	0.2

Estos ensayos se llevaron a cabo para la obtención de nanopartículas de óxido de manganeso, sin adición de grafeno, con el fin de simplificar el estudio. Se estudió la

variación de las propiedades macroscópicas en función de los parámetros más influyentes del proceso de preparación: molaridad del antisolvente NaOH y su velocidad de adición. Para esta composición de disolvente, la adición lenta tuvo que reducirse hasta 0.1 L/h con el objetivo de incrementar el pH lentamente.

Dada la importancia de la naturaleza cristalina y del grado de cristalinidad de las muestras, en primer lugar, se determinó por análisis de rayos X la influencia de la disminución del ácido malónico sobre estos parámetros. Los difractogramas se presentan a continuación (Figura 6.6).

En estos experimentos se observó que la adición lenta del hidróxido sódico produjo una marcada influencia sobre las fases cristalinas del manganeso. En la Figura 6.6 a) puede apreciarse cómo las fases más amorfas se obtuvieron cuando se prepararon las nanopartículas empleando una disolución de NaOH para su precipitación de molaridades 1 M (muestra D1) y 5 M (muestra D3). En las muestras preparadas con disoluciones de NaOH de molaridades 1 M, 2.5 M y 5 M puede apreciarse una señal a $2\theta = 12^\circ$, que indica la presencia de $\delta\text{-MnO}_2$. Esta señal desaparece en la muestra en la que la precipitación se realizó con una disolución 10 M, donde todos los picos pueden atribuirse a la especie Mn_3O_4 (muestra D7). Por tanto, se deduce que los estados de oxidación y sus respectivas fases cristalinas cuando la síntesis se realiza en condiciones de adición lenta son las siguientes: la muestra D1 se corresponde con $\delta\text{-MnO}_2$ amorfo, la muestra D2 presenta señales de $\delta\text{-MnO}_2$ y Mn_3O_4 , al igual que la muestra D3 (siendo este último menos cristalino) y la muestra D4 se corresponde con el óxido Mn_3O_4 .

Por otro lado, en la Figura 6.6 b), se muestra como todos los nanomateriales preparados con una adición de NaOH rápida y molaridades superiores a 1 presentan las señales correspondientes a Mn_3O_4 . cristalino. La única muestra diferente es D2, obtenida con NaOH 1M, cuya fase cristalina se ha asociado a $\delta\text{-MnO}_2$ a pesar de que el difractograma obtenido mostró señales difíciles de interpretar.

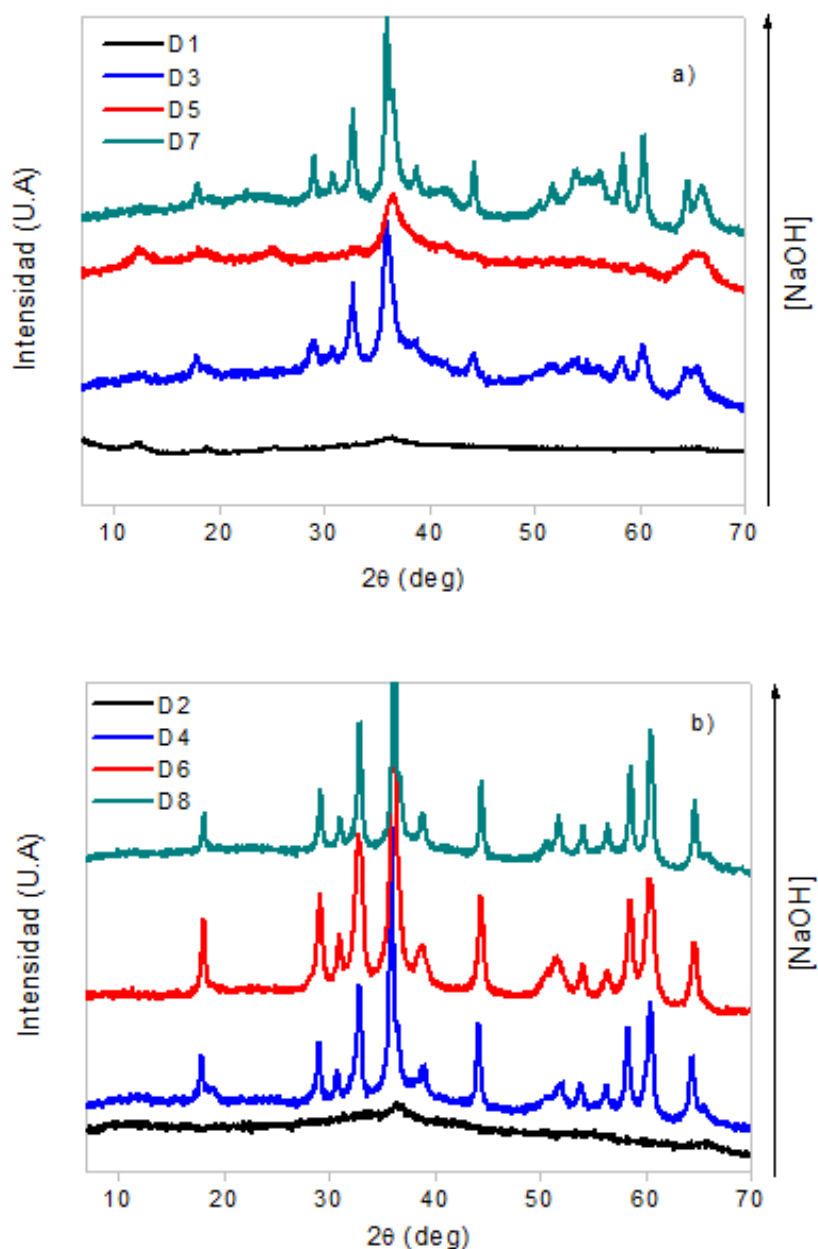
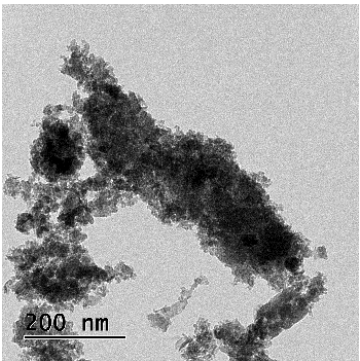
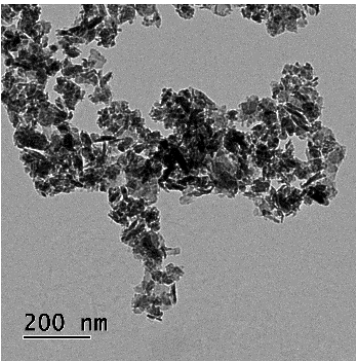
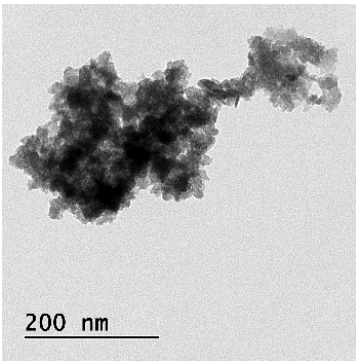
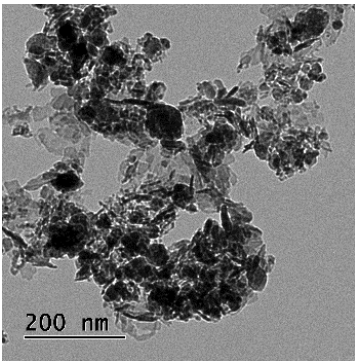
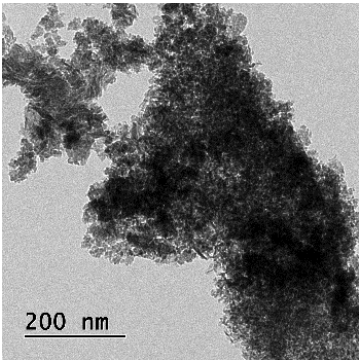
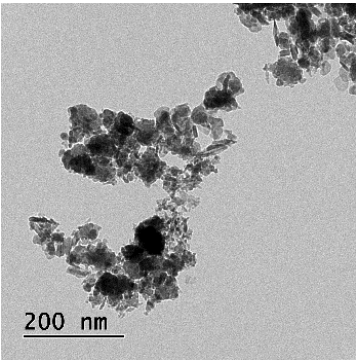
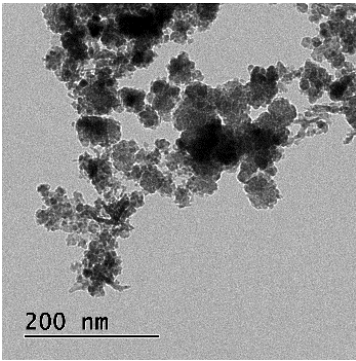
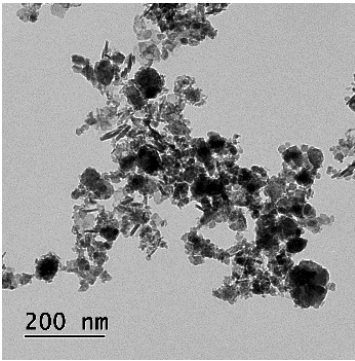


Figura 6.6. Difractogramas de los óxidos de manganeso obtenidos en diferentes condiciones de precipitación: molaridad de la disolución de NaOH y velocidades de adición de NaOH, a) lenta y b) instantánea a partir de una disolución de Mn_3O_4 en ácido malónico:agua (1:60).

La caracterización estructural de los nanomateriales se estudió mediante microscopía TEM. A continuación (Tabla 6.5), se muestra las micrografías obtenidas en las que se puede observar el tamaño y la morfología de los óxidos producidos.

Tabla 6.5. Imágenes de microscopía electrónica y fases cristalinas de las muestras de nanopartículas de MnO_x preparadas con el disolvente ácido malónico:agua (1:60). Arriba se muestran las nanopartículas precipitadas con una adición lenta de NaOH, y abajo con la adición instantánea.

[NaOH]	1 M	2.5 M	5 M	10 M
ID	D1	D3	D5	D7
DRX	δ-MnO ₂	δ-MnO ₂ y Mn ₃ O ₄	δ-MnO ₂ y Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄
Adición lenta				
ID	D2	D4	D6	D8
DRX	δ-MnO ₂	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄
Adición instantánea				

Los óxidos de manganeso sintetizados a partir de la adición de NaOH 1 M al sistema (para cualquier velocidad), presentaron una morfología idéntica a la observada cuando el disolvente empleado era ácido malónico:agua 1:6. Esta morfología está caracterizada por presentar forma de hilos indefinida con tamaños característicos menores a 10 nm. El resto de los óxidos preparados con disoluciones de NaOH de mayor molaridad no presentaron grandes diferencias entre sí: en todos los casos se obtuvieron nanopartículas cúbicas de tamaños próximos a 50 nm.

Las muestras preparadas también se estudiaron como material de electrodo para supercondensadores con un enfoque similar al realizado para los preparados con el disolvente ácido malónico:agua 1:6, descrito en el capítulo anterior. En consecuencia, el comportamiento electroquímico de la muestra se investigó a través de mediciones de voltametrías cíclicas (CV) y análisis galvanostáticos (CCD) de carga/descarga. La Figura 6.7 muestra las CV de los electrodos de los óxidos de manganeso sintetizados a distintas concentraciones de hidróxido sódico y a distintas velocidades de adición en una ventana de potencial de -0.4 a 0.6 V (frente a Ag/AgCl) a una velocidad de barrido de 5 mV/s en KOH 1 M.

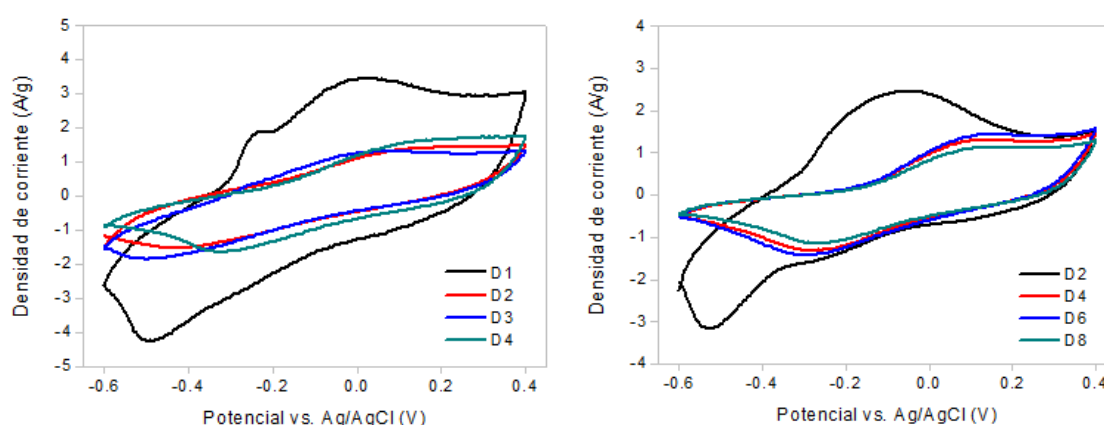


Figura 6.7. Ciclovoltamogramas de los electrodos de MnO_x preparados en ácido malónico:agua (1:60) y en distintas condiciones de precipitación: diferentes molaridades de NaOH y con una adición lenta (izq.) e instantánea (dcha.).

Como se puede ver en las voltametrías cíclicas mostradas, los picos redox se pueden reconocer claramente en todas las muestras revelando la naturaleza faradaica de los mecanismos de almacenamiento energético. En este caso, las muestras preparadas con elevadas concentraciones de NaOH presentan curvas prácticamente idénticas, con pequeñas diferencias en el área, independientemente de la velocidad de adición de la base.

Los óxidos precipitados con NaOH 1 M (muestras D1 y D2) presentaron una respuesta diferente, con mucha mayor área, que se asocia con una mayor capacitancia. Este comportamiento se relaciona con la estructura cristalina y naturaleza cristalina del nanomaterial. Los picos faradaicos concuerdan bien con los estudios anteriormente realizados para otras condiciones de preparación y pueden atribuirse a las reacciones redox superficiales del manganeso.

Además, el rendimiento de almacenamiento de energía de las muestras también se evaluó mediante medidas galvanostáticas de carga y descarga. La Figura 6.8 representa los perfiles de carga/descarga de las diferentes muestras a una densidad de corriente de 1 A/g.

Durante la descarga de las muestras precipitadas con una disolución de NaOH 1 M, para ambas velocidades de adición, aparece un pequeño plateau a un potencial de -0.35 V. A partir de estos resultados puede indicarse que las muestras que presentan MnO_2 en su composición tienen un comportamiento electroquímico más similar a una batería que las que están formadas por Mn_3O_4 , las cuales tienen un mecanismo de supercondensador. Estos valores están de acuerdo con los resultados obtenidos en las voltametrías cíclicas. Este perfil no triangular de carga/descarga confirma nuevamente la naturaleza redox del almacenamiento de carga en estas muestras. El resto de los perfiles son más lineales y prácticamente idénticos, aunque también presentan desviaciones de la linealidad.

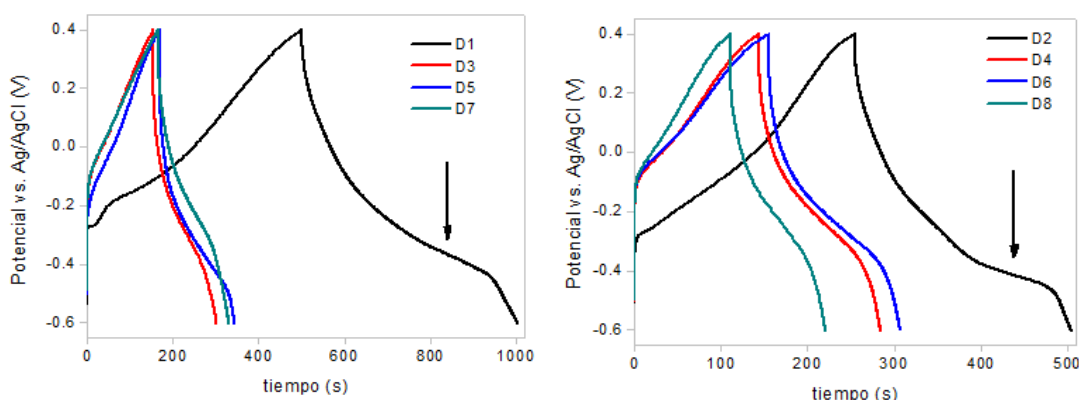


Figura 6.8. Curvas galvanostáticas de carga/descarga de los electrodos de MnO_x preparados en ácido malónico:agua (1:60) a distintas molaridades de NaOH y con una adición lenta (izq.) e instantánea (dcha.).

La capacitancia de las muestras se calculó a partir de las curvas galvanostáticas. Los resultados se plasman en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Capacitancia específica (C_e) de los electrodos de MnO_x sintetizados en el disolvente ácido malónico:agua (1:60) a 1 A/g en KOH 1 M.

Adición lenta			Adición rápida	
[NaOH]	ID	C_e (F/g)	ID	C_e (F/g)
1	D1	653	D2	465
2.5	D3	211	D4	371
5	D5	242	D6	211
10	D7	225	D8	151

De los valores de capacitancia específica calculados para los nanomateriales de óxido de manganeso preparados para el nuevo disolvente destacan los altos valores obtenidos para una precipitación con una concentración de NaOH 1 M (muestras D1 y D2). Estos valores presentan tendencias semejantes a los de las nanopartículas de MnO_x preparadas en las mismas condiciones con el disolvente ácido malónico:agua (1:6). Cuando la fase predominante es δ - MnO_2 , los valores de capacitancia específica que se obtienen son elevados. Sin embargo, la presencia de fases Mn_3O_4 obtenidas cuando la precipitación se realiza a molaridades de NaOH más elevadas de 1, disminuye estos valores. La muestra D5, como pudo verse en los difractogramas, tenía un carácter más amorfo que la muestra D3, y se ha asociado la baja cristalinidad a su superior capacitancia específica.

Para determinar la validez del disolvente se comparan las capacitancias de los óxidos de manganeso sin grafeno calculadas para ambos disolventes en la Figura 6.9.

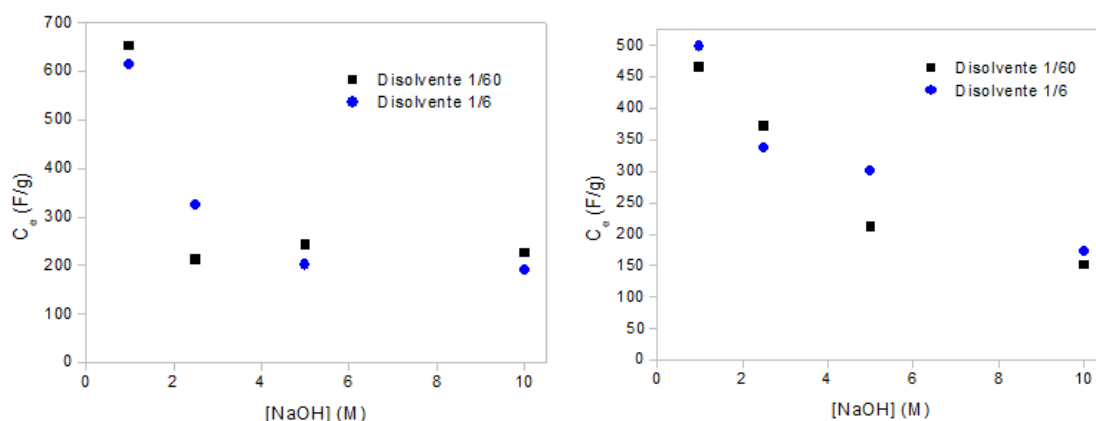


Figura 6.9. Comparativa de las capacitancias específicas obtenidas para los materiales de MnO_x sintetizados variando la concentración de la base, y disolvente. A la izquierda se representan los valores para una adición de NaOH lenta para los disolventes formados por ácido malónico:agua 1:6 y 1:60 y a la derecha, los resultados para una adición instantánea.

Las propiedades electroquímicas de los óxidos obtenidos bajo las mismas condiciones son muy similares, independientemente del disolvente utilizado. Se concluye por tanto, que una disminución en la concentración de ácido malónico de disolvente permite reducir los volúmenes necesarios de hidróxido sódico para la producción de nanopartículas de óxidos de manganeso, obteniendo materiales con las mismas propiedades macroscópicas que cuando se emplea el disolvente ácido malónico:agua (1:6). Por tanto, el disolvente ácido malónico:agua (1:60) es el disolvente que se empleó en todo el estudio del escalado.

6.2. Estudio del escalado de la preparación de nanomateriales en planta piloto

La producción de nanomateriales a escala industrial presenta retos que deben solventarse en una etapa previa a escala de planta piloto. En esta etapa es posible detectar y corregir las dificultades que no es posible observar en una escala de laboratorio.²⁹⁸ Los objetivos que se persiguieron en esta etapa fueron:

1. Evaluar la factibilidad del proceso tecnológico desarrollado en el laboratorio a nivel de planta piloto.
2. Proponer rutas de preparación alternativas en caso de no poder escalarse las empleadas a escala laboratorio.
3. Estudio de posibles materias primas alternativas a las ya empleadas en el laboratorio con el fin de economizar costes.

Durante esta etapa se optó por el uso de reactivos de bajo coste con pureza de grado industrial, asumiendo que la calidad de éstos no influirá significativamente en la calidad del producto final. Así, se cambió el óxido Mn_3O_4 de partida de Sigma Aldrich empleado en todos los experimentos del laboratorio, por el de Laborat. Como se muestra en la Tabla 6.7, existe una diferencia de precio notable entre ambas materias primas que se vuelve importante cuando el proceso se escala.

Tabla 6.7. Precio de los óxidos Mn_3O_4 comerciales.

Sigma Aldrich (100 g)	44 €
Laborat (100 g)	35 €

Estudiando distintas empresas del mercado de partículas de óxidos metálicos, Laborat destacó como compañía que permitía obtener grandes cantidades de material

a un precio más asequible que sus competidores. Así, todos los estudios realizados en la planta piloto se realizaron partiendo de este óxido metálico.

Como se expuso en el Capítulo 3. Descripción experimental, el proceso de producción de nanomateriales consiste en varias etapas, entre las que destacan cuatro: disolución del óxido metálico; dispersión del grafeno; precipitación de las nanopartículas del óxido metálico en presencia del material carbonoso y separación del producto final. En el estudio de escalado se han estudiado las tres primeras y este subapartado se ha dividido en función de dichas etapas (Figura 6.10).

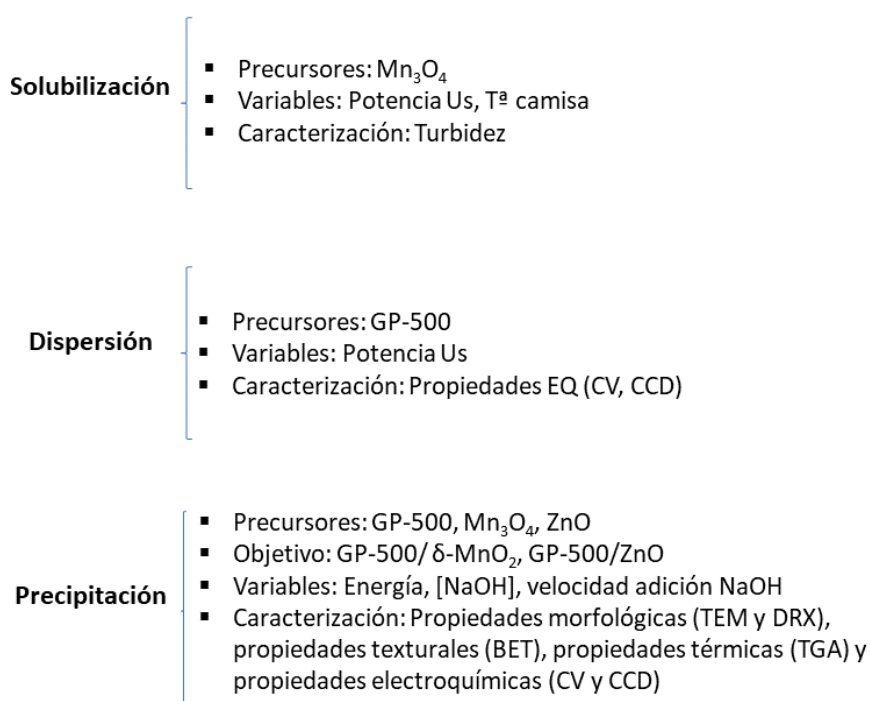


Figura 6.10. Esquema de las etapas de escalado, así como los productos objetivo, las variables que se han estudiado y los métodos para analizar los productos obtenidos.

6.2.1. Estudio de la disolución del óxido metálico

Se realizaron distintos estudios para determinar la variable más influyente sobre este proceso. El objetivo de este estudio fue observar el efecto de la sonicación y de la agitación mecánica, es decir, el efecto de la energía empleada sobre la velocidad de disolución del óxido de manganeso (II, III) comercial. Los estudios no fueron realizados para el ZnO debido a que este óxido presenta una elevada solubilidad en el disolvente empleado, disolviéndose casi instantáneamente. El efecto de los tratamientos se examinó mediante mediciones de turbidez a diferentes tiempos.

En primer lugar, se estudió el efecto del aumento de la potencia de sonicación.

En todos los casos el volumen utilizado de disolvente ácido malónico:agua (1:60) fue de 3 L, y la cantidad de Mn_3O_4 de 4.5 g. La temperatura de la camisa se ajustó a 50°C y la velocidad del agitador se mantuvo constante. Tras 15 minutos de agitación la disolución se recirculó por el reactor de ultrasonidos hasta observar una completa disolución. Entre los experimentos se varió la potencia del sonicador. Se tomaron muestras a distintos tiempos para observar su color y medir su turbidez. A medida que pasó el tiempo, la disolución fue aclarándose y tornándose transparente (Figura 6.11) indicando la solubilización del óxido de manganeso (II, III) comercial.

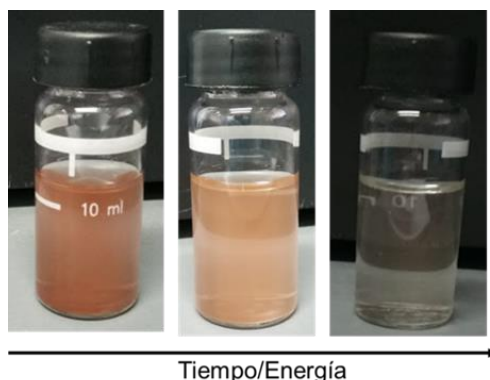


Figura 6.11. Evolución de la disolución durante con la energía aportada al sistema durante la solubilización.

Los resultados de las medidas de la turbidez, para las distintas potencias de sonicación se muestran en la Figura 6.12.

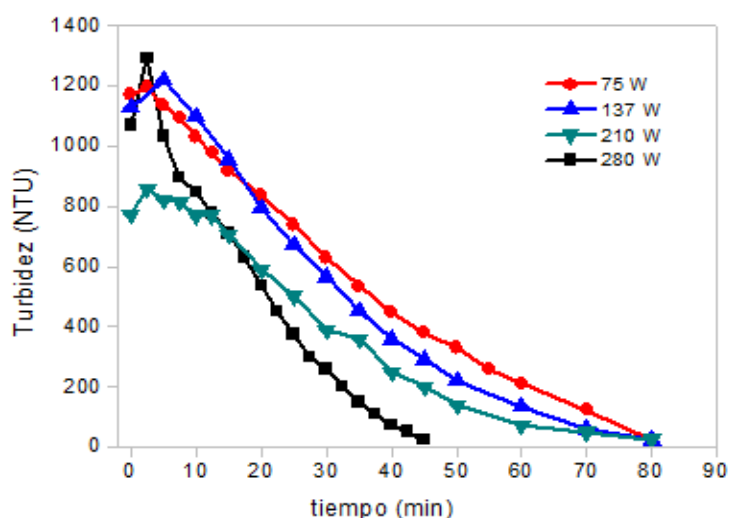


Figura 6.12. Evolución de la turbidez de las disoluciones de Mn_3O_4 en ácido malónico:agua 1:60 en función del tiempo de proceso y de las distintas potencias estudiadas.

En todos los casos estudiados, la turbidez disminuye al aumentar el tiempo de proceso, indicando la reducción de materia no disuelta en el medio.

De la gráfica puede deducirse que un aumento en la potencia de la sonicación acelera ligeramente el proceso de disolución. Sin embargo, como se muestra más adelante, la forma más efectiva de disolver los óxidos es mediante el aporte de temperatura y homogeneización de la mezcla por agitación. El paso del fluido por el equipo de ultrasonidos provoca un enfriamiento de la dispersión, reduciendo la solubilización.

En esta etapa también se estudió el efecto de la temperatura de la camisa sobre la turbidez de las disoluciones analizadas. Manteniendo constante la potencia de sonicación en 210 W, se varió la temperatura de la camisa y se evaluó la variación de la solubilidad con el parámetro (Figura 6.13).

En los experimentos llevados a cabo en este trabajo, se ha observado que la temperatura es la variable crítica del proceso de disolución del óxido Mn_3O_4 en el disolvente empleado. El óxido de manganeso (II, III) apenas se disuelve cuando la temperatura no supera los 10°C (línea azul). A medida que se aumenta esta variable, el tiempo necesario para solubilizar todo el material se reduce drásticamente.

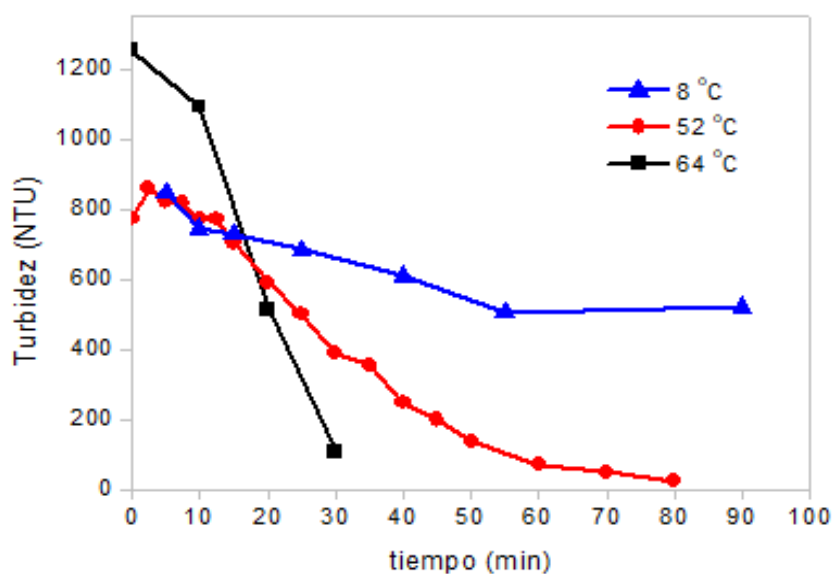


Figura 6.13. Evolución de la turbidez de las disoluciones de Mn_3O_4 en ácido malónico:agua 1:60 en función del tiempo de proceso a distintas temperaturas.

El mecanismo reportado en este trabajo es la solubilización de los óxidos metálicos por quelatación. Estas reacciones son particularmente lentas para el óxido de manganeso (II, III). Cuando se adiciona el óxido al disolvente ácido malónico:agua, son necesarias alrededor de 24 h a temperatura ambiente para encontrar la mezcla

transparente. Este tipo de procesos pueden acelerarse como se ha comprobado en este apartado aumentando la temperatura del medio para favorecer la velocidad de reacción.²⁹⁹

A medida que aumenta la temperatura de una solución, también aumenta la energía cinética promedio de las moléculas que componen la solución. Este aumento en la energía cinética permite que las moléculas de solvente rompan más efectivamente las moléculas de soluto que se mantienen juntas por las atracciones intermoleculares. La energía cinética promedio de las moléculas de soluto también aumenta con la temperatura. Esta mayor vibración (energía cinética) de las moléculas de soluto hace que sean menos capaces de mantenerse juntas chocando un mayor número de veces y promoviendo la interacción con las moléculas del disolvente (solubilización).³⁰⁰

A pesar de que cuanto mayor es la temperatura alcanzada en el medio de reacción más rápido se solubiliza el óxido de manganeso comercial en el disolvente, conviene que la temperatura aplicada no supere los 80°C para no afectar a las conducciones de la planta piloto.

Por tanto, cuando el volumen de trabajo sea de 3 L, se considerará que al aplicar al reactor una temperatura de 50°C y una agitación moderada sin recirculación, todo el material se habrá solubilizado en 20 min.

6.2.2. Escalado: efecto de los parámetros de sonicación sobre el grafeno

Durante esta etapa se realizó un conjunto de experimentos consistentes en verificar el efecto de la energía ultrasónica sobre el grafeno (Figura 6.14). El tiempo de sonicación debe ser suficiente para que al menos toda la mezcla pase al menos una vez por el reactor ultrasónico, para que la mezcla obtenida sea homogénea y para que las láminas del grafeno se abran lo suficiente para permitir la intercalación de las nanopartículas de los óxidos metálicos.³⁰¹



Figura 6.14. Equipo de sonicación de la planta piloto.

En los ensayos sólo se empleó grafeno (suspensión de grafeno en agua (1 g/L). La dispersión se recirculó (velocidad 180 L/h) a través del equipo de ultrasonidos además de agitarse en el tanque de 5 L. Se tomaron muestras a diferentes tiempos, se filtraron, se secaron y se midieron sus propiedades electroquímicas.

El reactor de ultrasonidos se fijó al 25% de amplitud (166 W) y las muestras se recogieron a los 5, 10, 15 y 20 minutos. Después, la amplitud se aumentó hasta un 50% (368 W) y se recogió muestra tras 10 minutos. La amplitud se incrementó de nuevo hasta el 75% (507 W) y después de otros 10 minutos se tomó la última muestra. Todos los ensayos se realizaron con refrigeración a 10°C.

Para determinar la influencia de la sonicación sobre el material, se analizaron las propiedades macroscópicas del grafeno. A partir de las muestras se fabricaron distintos electrodos y se midieron las capacitancias a 1 A/g en KOH 1 M, en una celda electroquímica de tres electrodos. Los resultados tras 500 ciclos se recogen en Figura 6.15.

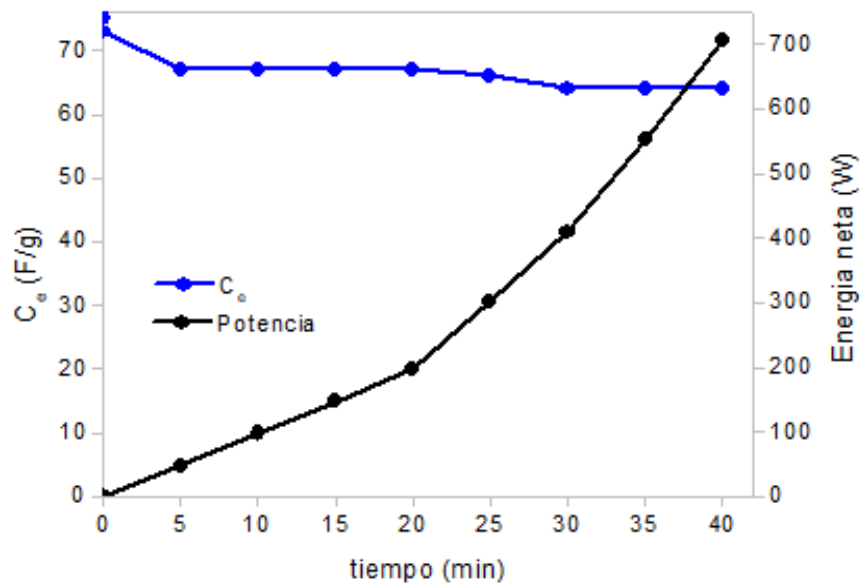


Figura 6.15. Medida de la capacitancia tras 500 ciclos de las muestras de grafeno recogidas a diferentes tiempos de sonicación.

En la Figura 6.15, además de la capacitancia específica de los electrodos preparados con grafeno sometidos a procesamiento ultrasónico, se ha representado la energía total aportada al sistema. Se observa cómo los valores de capacitancia disminuyen en los primeros minutos de procesamiento, a los 20 y a los 30 minutos de forma sutil, de acuerdo con los cambios de amplitud del equipo de sonicación.

Observando los resultados, puede concluirse que la energía en forma de ultrasonidos liberada al sistema formado por grafeno en suspensión tiene un ligero efecto sobre las propiedades electroquímicas de este material, pero no son significativos.

Con el fin de optimizar el tiempo de cada lote de forma que se alcance la máxima homogeneidad de las suspensiones en el menor tiempo posible, se establece que la etapa de dispersión abarque el tiempo necesario para que toda la mezcla pase una vez por el sonicador.

6.2.3. Escalado: estudio de precipitación

La precipitación de los óxidos metálicos disueltos es la etapa más importante del proceso. Requiere el máximo control de los parámetros de síntesis con el fin de obtener las propiedades óptimas de los óxidos metálicos depositados. Es importante conocer las posibilidades que ofrece el método de síntesis y qué material permite obtener.

El objetivo de esta investigación fue la obtención de nanomateriales híbridos con características similares a los obtenidos en el laboratorio: G/ZnO y G/ δ -MnO₂ en volúmenes entre 3 y 5 L con propiedades similares a las ya observadas.

Para el estudio de esta etapa se descartó el uso de hidróxido sódico de concentraciones 1 y 10 M. Una elevada concentración resulta excesivamente corrosiva para los equipos, además de no aportar ninguna mejora en las propiedades de los nanomateriales obtenidos. Por el contrario, aunque la precipitación con NaOH de molaridad 1 M a nivel de laboratorio se produjeron nanomateriales con excelentes capacitancias, los volúmenes a emplear son tan elevados que harían inviable la producción a una mayor escala.

Se estudiaron 3 velocidades de adición para el caso del óxido de manganeso (2.8 L/h, 5 L/h y adición instantánea) y dos para el óxido de zinc (2.8 L/h y 5 L/h). Sólo para los óxidos de manganeso volvió a estudiarse la precipitación bajo agitación o con influencia de ultrasonidos. Aunque los estudios previos han demostrado que la energía de sonicación sólo presenta un claro efecto sobre la morfología y el tamaño de las nanopartículas obtenidas, se ha decidido estudiar de nuevo su efecto a una escala mayor. Así, fue necesario recircular la suspensión a través del reactor de sonicación a una velocidad de 225 L/h. La potencia de sonicación se fijó en 120 W. Debido a la exotermicidad de la reacción de basificación con el hidróxido sódico y a la energía aportada por el reactor ultrasonidos, los procesos se refrigeraron a 10°C.

Durante la preparación de los nanomateriales se identificaron problemas con la bomba de tornillo impidiendo que se realizara un trabajo adecuado. Este equipo impulsa el material preparado desde el tanque de 5 L hasta el reactor ultrasonidos. El material del estator suministrado por el fabricante era de NBR (Caucho de nitrilo butadieno), y durante las primeras síntesis este material no resistió los altos pH a los que el proceso fue sometido, comenzando a descomponer (Figura 6.16). Tras hacer un estudio de los diferentes materiales disponibles comercialmente, el estator se sustituyó por uno fabricado en EPDM (caucho de polietileno propileno dieno monómero).



Figura 6.16. Imagen del estátor de NBR deteriorado (izq.) y estátor EPDM (dcha.).

Las muestras obtenidas se caracterizaron siguiendo los mismos procedimientos que a nivel de laboratorio: morfología, cristalinidad, composición, caracterización textural y propiedades electroquímicas.

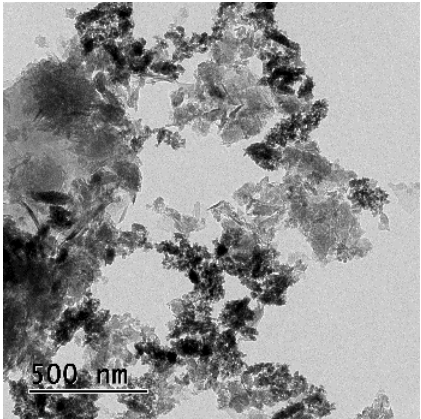
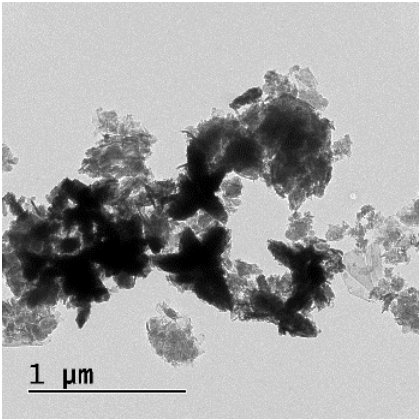
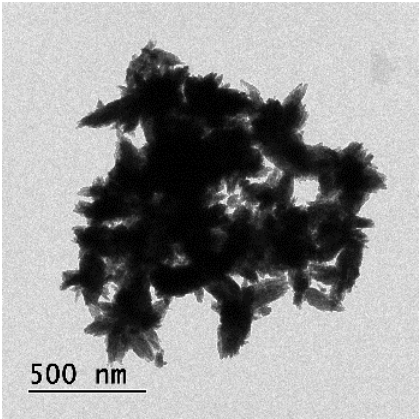
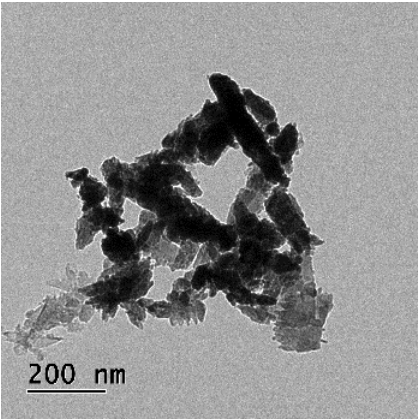
Grafeno/ZnO

Las condiciones de síntesis y los resultados más relevantes de caracterización para los nanomateriales de grafeno/óxido de zinc se recogen en la Tabla 6.8. Las cantidades obtenidas en todos los casos para este material se encontraron en el intervalo de 4-5 g.

Como se ha observado, la morfología y la distribución del tamaño de partícula de los nanomateriales obtenidos están íntimamente relacionadas con las condiciones de precipitación durante el proceso. El tamaño de las nanoestructuras de ZnO depende del tiempo de crecimiento (velocidad de adición), concentración, pH alcanzado al final del proceso y la temperatura de la reacción.³⁰²

En la Tabla 6.8 se muestran las imágenes TEM de los nanomateriales sintetizados en la planta piloto mediante la adición de hidróxido sódico de diferentes concentraciones y a dos velocidades. A diferencia de los nanomateriales preparados a escala de laboratorio, no es posible discernir nanopartículas redondeadas, sino que se aprecian estructuras aglomeradas en flor.

Tabla 6.8. Propiedades de las muestras de los nanomateriales conformados por grafeno y ZnO obtenidos en la planta piloto.

ID	PZ1	PZ2	PZ3	PZ4
	2.5 M Adición lenta	2.5 M Adición rápida	5 M Adición lenta	5 M Adición rápida
TEM				
TGA	43%	47%	48%	49%
DRX	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita
BET	149 m ² /g	132 m ² /g	147 m ² /g	152 m ² /g
C _e	31 F/g	28 F/g	23 F/g	27 F/g

Las morfologías obtenidas para las muestras PZ2, PZ3 y PZ4 son muy similares. El único material que presenta una conformación distinta es el material PZ1: el óxido de ZnO es de tamaño menor y se encuentra menos aglomerado. De estos resultados se concluye que, la velocidad lenta empleada en la planta piloto no dio lugar a materiales con las mismas morfologías que los obtenidos al adicionar NaOH de forma lenta a escala de laboratorio.

Esta morfología está relacionada con los valores de superficie específica obtenidos con el método BET a partir de isothermas de adsorción/desorción de N₂. Las cuatro muestras presentan superficies similares, y mucho menores que las del grafeno usado como soporte (526 m²/g).

El contenido de ZnO en las muestras se determinó por análisis termogravimétrico, mostrando una proporción de los óxidos del 40-50% en peso en los nanomateriales analizados. En el estudio llevado a cabo a escala de laboratorio se determinó que la síntesis de ZnO se debe realizar en un intervalo estrecho de pH con el fin de que todo el material disuelto precipite y forme parte del nanomaterial compuesto final. Estos valores de composición, menores de lo esperado, se ha atribuido a procesos incompletos en los que no se consiguió precipitar todo el ZnO deseado.

A su vez, se estudió la cristalinidad de las muestras mediante difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos (Figura 6.17) mostraron la formación de la fase wurtzita de ZnO en todos los nanomateriales (JCPDS No. 36-1451).

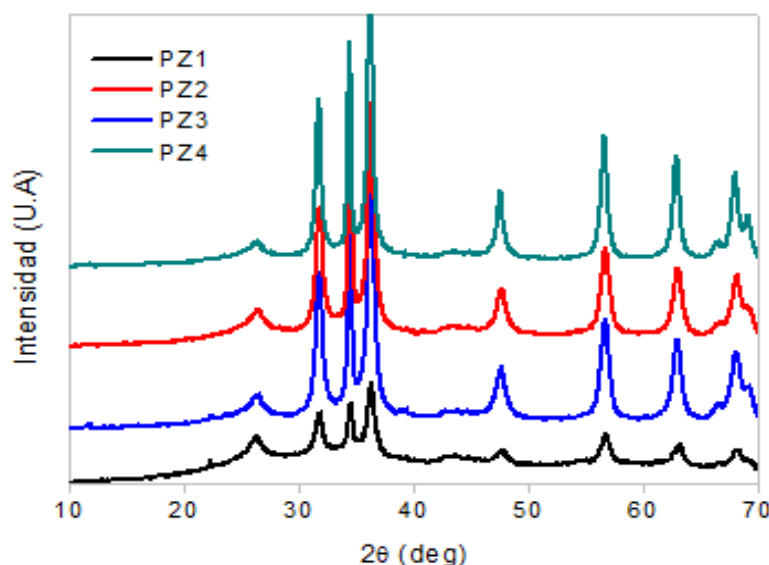


Figura 6.17. DRX de los nanomateriales de GP-500/ZnO sintetizados en la planta piloto con molaridades de 2.5 M y 5 M, a dos velocidades.

Todos los picos presentes son bastante estrechos y definidos indicando la elevada cristalinidad de los nanomateriales sintetizados. No es posible identificar picos correspondientes a hidróxidos u otras impurezas, lo que indica el éxito de la producción hacia nanomateriales puros. En la posición $2\theta = 26^\circ$ destaca la señal gráfica del GP-500 empleado como base carbonosa en todas las muestras.

El rendimiento de los electrodos basados en los materiales sintetizados se analizó mediante voltametrías cíclicas y ciclos de carga/descarga galvanostáticos (Figura 6.18). Estos últimos ensayos se realizaron para calcular la capacitancia específica (C_e) de los electrodos de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C_e = \frac{I \cdot t}{\Delta V \cdot m} \quad (6.1)$$

Donde I , t , ΔV y m son la corriente aplicada (A), el tiempo de descarga (s), el cambio de potencial (V) y el peso del material activo (g), respectivamente.

Los productos obtenidos presentaron comportamiento de supercondensador, con dos pequeños hombros en torno a -0.3 V. Estos picos fueron más destacables en la muestra PZ1. El mecanismo predominante de almacenamiento de energía se atribuye a reacciones de formación de la doble capa electroquímica por la presencia del grafeno.

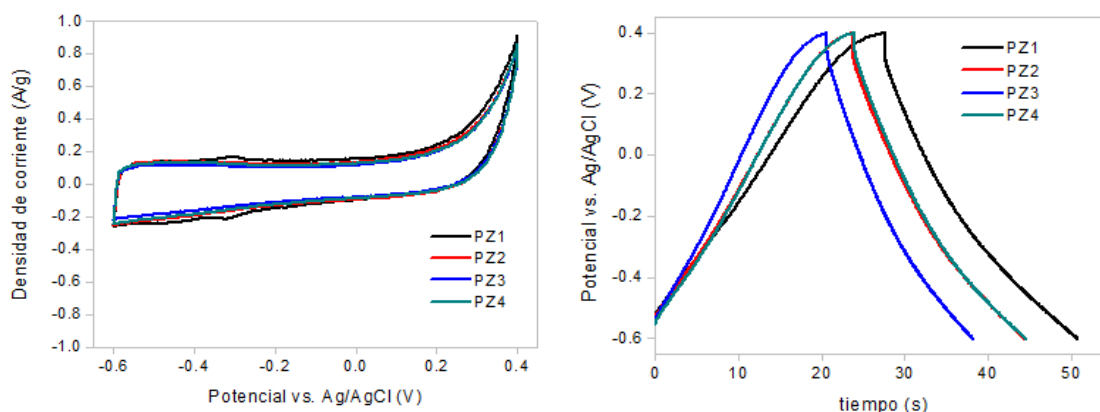


Figura 6.18. Curvas CV (izq.) y curvas CCD (dcha.) de las muestras de G/ZnO sintetizadas en la planta piloto.

La disminución de la superficie específica del grafeno causada por la presencia de las nanopartículas del ZnO, junto con la escasez de fenómenos pseudocapacitivos que pudieran contribuir a la capacitancia total, ha dado lugar a nanomateriales con bajas

capacitancias (Tabla 6.8), menores que la capacitancia específica del grafeno comercial (94 F/g).

Si se relacionan los valores electroquímicos mostrados con los obtenidos en las muestras preparadas a nivel de laboratorio, puede afirmarse que en la planta piloto son ligeramente inferiores. Una de las posibles causas de esta diferencia es el cambio de soporte realizado. En las muestras del laboratorio se incorporó óxido de grafeno reducido, con una capacitancia específica de 285 F/g, mucho más alta que la del grafeno GP-500 empleado en las preparaciones de la planta piloto.

Por tanto, de lo observado puede concluirse que, aunque el proceso sea reproducible a escala de planta piloto, ya que las capacitancias electroquímicas de los productos sintetizados no son muy diferentes a las de los nanomateriales obtenidos a nivel de laboratorio, los nanomateriales formados por G/ZnO presentaron propiedades interesantes o prometedoras, siempre y cuando se optimicen las condiciones de síntesis. Los resultados obtenidos son comparables con los observados en la bibliografía (62.2 F/g,²⁵⁶ 21.7 F/g³⁰³).

Estos nanomateriales pueden encontrar aplicaciones en otros sectores, como el de la fotocatalisis. Las nanopartículas de ZnO destacan por su baja toxicidad, estabilidad y bajo precio. Además, el ZnO presenta mejores eficiencias en la degradación de algunos tintes orgánicos que el TiO₂. Sin embargo, presenta el problema de que sufre de recombinaciones entre los pares electrón-huecos que reduce su actividad como catalizador. Una de las maneras que se está adoptando para abordar este problema es la hibridación de ZnO con grafeno o derivados (óxidos de grafeno u óxidos de grafeno reducidos).^{304,305,306} Como trabajo futuro y con el fin de buscar otras aplicaciones a los materiales obtenidos se propone realizar estudios de fotocatalisis.

Grafeno/MnO₂

Las propiedades de los materiales obtenidos empleando grafeno y óxidos de manganeso se recogen en la Tabla 6.9 y en la Tabla 6.10. En este caso, las cantidades obtenidas fueron en torno a 4-5 g cuando las nanopartículas se precipitaron en presencia agitación y de 8-10 g para la síntesis con ultrasonidos.

Tabla 6.9. Propiedades de las muestras de los nanomateriales conformados por grafeno y óxidos de manganeso obtenidos en la planta piloto con NaOH 2.5 M.

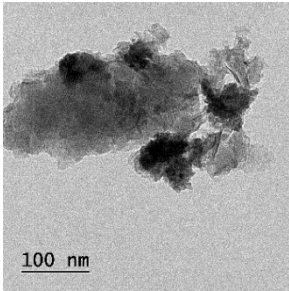
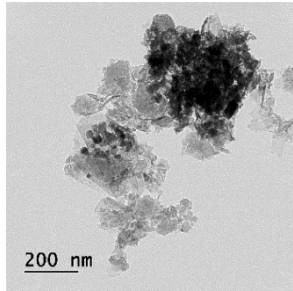
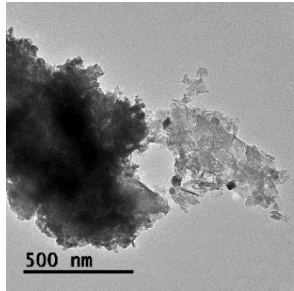
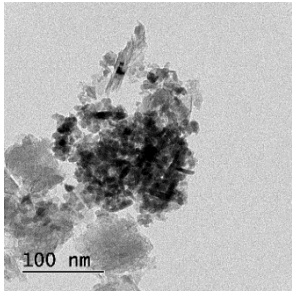
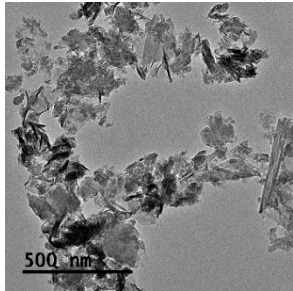
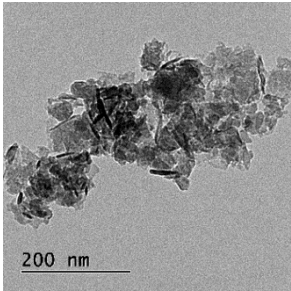
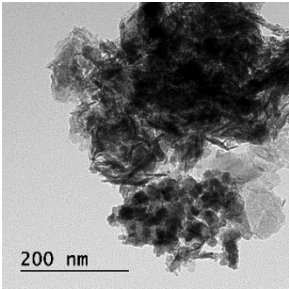
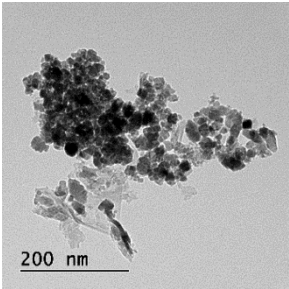
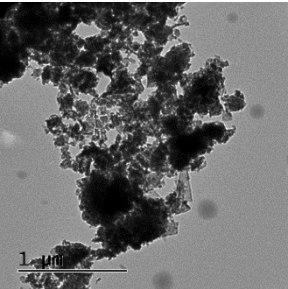
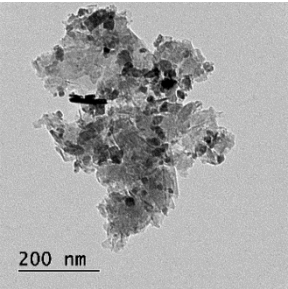
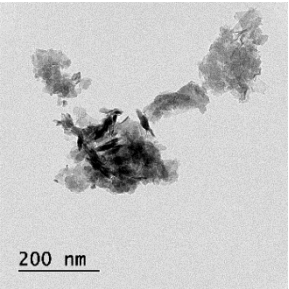
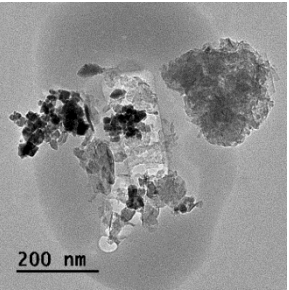
ID	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	PM6
	Agitación Adición lenta	Sonicación Adición lenta	Agitación Adición media	Sonicación Adición media	Agitación Adición rápida	Sonicación Adición rápida
TEM						
TGA	52%	56%	52%	45%	52%	50%
DRX	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$
BET	192 m ² /g	223 m ² /g	252 m ² /g	290 m ² /g	229 m ² /g	289 m ² /g
C _e	150 F/g	168 F/g	147 F/g	122 F/g	126 F/g	200 F/g

Tabla 6.10. Propiedades de las muestras de los nanomateriales conformados por grafeno y óxidos de manganeso obtenidos en la planta piloto con NaOH 5 M.

ID	PM7	PM8	PM9	PM10	PM11	PM12
	Agitación Adición lenta	Sonicación Adición lenta	Agitación Adición media	Sonicación Adición media	Agitación Adición rápida	Sonicación Adición rápida
TEM						
TGA	50%	50%	52%	51%	50%	51%
DRX	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\delta\text{-MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$
BET	271 m ² /g	216 m ² /g	181 m ² /g	226 m ² /g	240 m ² /g	108 m ² /g
C _e	110 F/g	119 F/g	86 F/g	180 F/g	127 F/g	106 F/g

Como puede observarse en las micrografías mostradas en la Tabla 6.9 y en la Tabla 6.10 de los nanomateriales producidos en la planta piloto, el efecto de los ultrasonidos no parece ser el parámetro determinante en la morfología y propiedades de los nanomateriales. En estos casos las diferencias entre las muestras preparadas en presencia de ultrasonidos y las de agitación son pequeñas. Durante el proceso, la agitación empleada es vigorosa, lo que tiene un efecto marcado en el tamaño y forma de los nanomateriales. La morfología en la que se presentan las nanopartículas de los óxidos de manganeso fueron cubos con tamaños de arista menores a 50 nm para adiciones de disolución alcalina lentas y moderadas, y estructuras fibrilares con ejes menores de 10 nm para adiciones más rápidas. Cabe destacar que, en todos los casos, la aglomeración de las nanopartículas es considerable.

No se han observado grandes diferencias cuando se varía la molaridad de la disolución de NaOH empleada como antisolvente. Estos resultados difieren de lo que se observó a escala de laboratorio.

Este efecto se ha atribuido a lo siguiente: en la planta piloto se trabaja con el disolvente ácido malónico:agua (1:60). Este disolvente es menos ácido que el empleado en el laboratorio (ácido malónico:agua, 1:6), por lo que las concentraciones elevadas de NaOH aumentan el pH mucho más rápido, favoreciendo la formación del óxido de manganeso (II, III). En esta escala no interesa reducir las molaridades de la disolución básica puesto que supondría el manejo de volúmenes muy grandes. Por tanto, el único parámetro sobre el que es viable actuar es la velocidad de adición. Una velocidad más lenta, permitiría aumentar el pH de forma más lenta y controlada, aumentando la proporción de MnO_2 en los nanomateriales finales.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 6.9 y Tabla 6.10, no pudo establecerse ninguna correlación entre las superficies específicas calculadas, salvo que, por lo general, puede establecerse que los valores de este parámetro son mayores para los nanomateriales sintetizados en presencia de ultrasonidos. Tampoco se observó una relación entre estos valores y el rendimiento electroquímico de los nanomateriales. Esto puede deberse a que el mecanismo de almacenamiento electroquímico por doble capa o intercalación/deintercalación de iones no es el principal en los materiales sintetizados.

En las mismas Tabla 6.9 y Tabla 6.10 se indica el estado de oxidación y la fase cristalina predominante de los productos obtenidos. Los difractogramas (Figura 6.19) de algunas muestras (PM5; PM6; PM7; PM9 y PM11) mostraron picos poco intensos y poco claros, que dificultaron la determinación de la fase cristalina. Basándonos en las

observaciones de los más intensos pudo establecerse que, independientemente de los parámetros variados, la fase cristalina predominante en los nanomateriales fue Mn_3O_4 . En estos materiales existe la presencia de una señal a $2\theta = 12^\circ$, más intensa que en el resto de las muestras que se atribuye a la presencia de $\delta\text{-MnO}_2$. Puede deducirse a partir de la forma e intensidad de los picos de difracción que los materiales son amorfos.²⁷¹

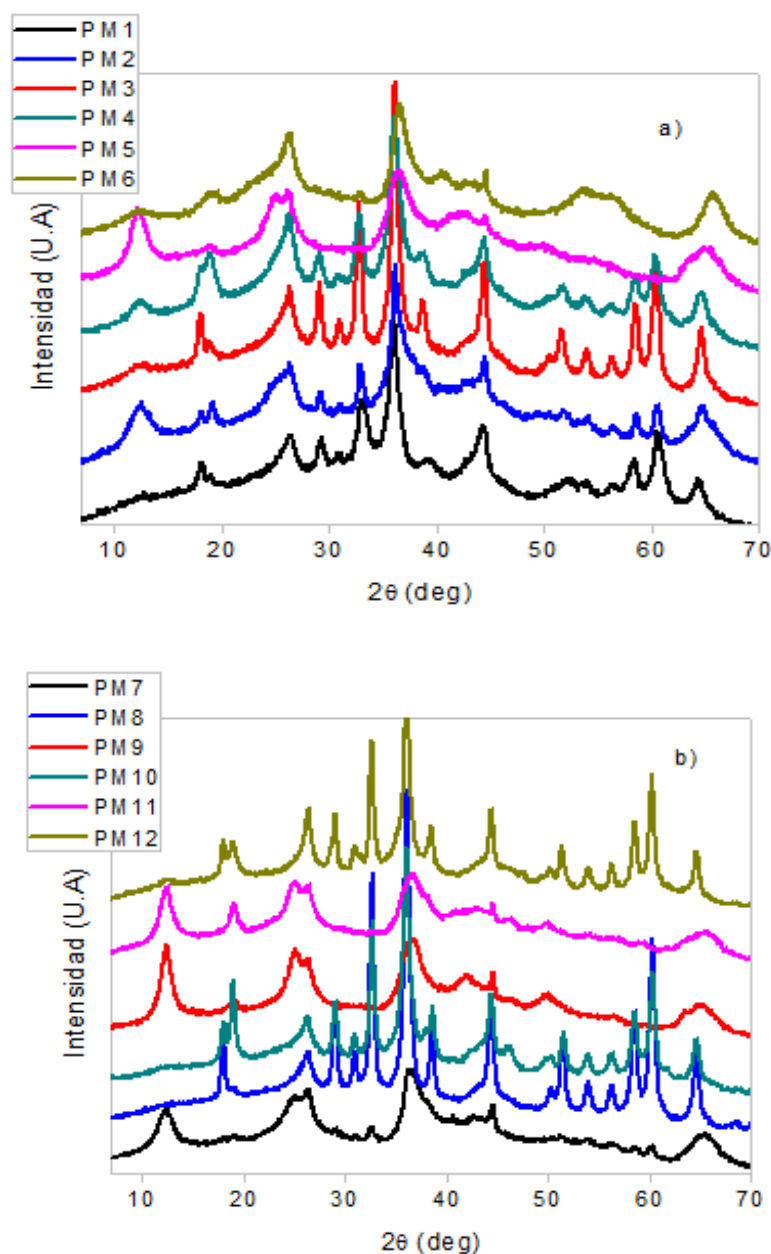


Figura 6.19. DRX de los nanomateriales formados por GP-500 y $\delta\text{-MnO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ sintetizados en la planta para volúmenes entre 3-5 L.

El resto de las muestras analizadas, presentan picos más intensos y mejor resueltos, también atribuidos a la fase cristalina Mn_3O_4 . En estos nanomateriales también existe la

presencia de una señal a $2\theta = 12^\circ$, pero mucho menos intensa, correspondiente con el $\delta\text{-MnO}_2$.

A su vez, todos los difractogramas tienen presente un pico a $2\theta = 26^\circ$ indicativo de la presencia del grafeno GP-500.

El objetivo de la síntesis a escala planta piloto era la obtención de nanomateriales formados por grafeno/ $\delta\text{-MnO}_2$. Todos los productos obtenidos presentaron en su composición Mn_3O_4 en mayor o menor medida, por lo que el objetivo inicial ha quedado relegado a un mejor control de las condiciones.

Como se estableció a nivel de laboratorio, las propiedades electroquímicas dependen fundamentalmente de la naturaleza y fase cristalina, y de la cristalinidad de las muestras. Las contribuciones de la morfología o superficie específica de los materiales son muy pequeñas en comparación. Todos los nanomateriales producidos están formados por GP-500/ $\delta\text{-MnO}_2$ / Mn_3O_4 . Al tener la misma naturaleza cristalina, las variaciones en la capacitancia entre los distintos nanomateriales son muy pequeñas y varían en función de las proporciones presentes de cada compuesto en el producto final. La presencia del Mn_3O_4 disminuye el valor de la capacitancia que se podría llegar a obtener. La formación de este óxido, como se propuso en el mecanismo de síntesis, depende de la concentración de iones OH^- que se adiciona al medio. La única manera de reducirla en esta escala es reduciendo su velocidad de adición.

Estos datos de capacitancia específica fueron calculados a partir de las curvas galvanostáticas de carga/descarga que se realizaron tras un estudio de voltametría cíclica.

Todos los nanomateriales presentaron curvas CV similares, con los picos redox en las mismas posiciones (de acuerdo a que todos los nanomateriales exhibieron los mismos estados de oxidación y las mismas fases cristalinas). Las únicas diferencias apreciables fueron las áreas de dichas curvas (Figura 6.20).

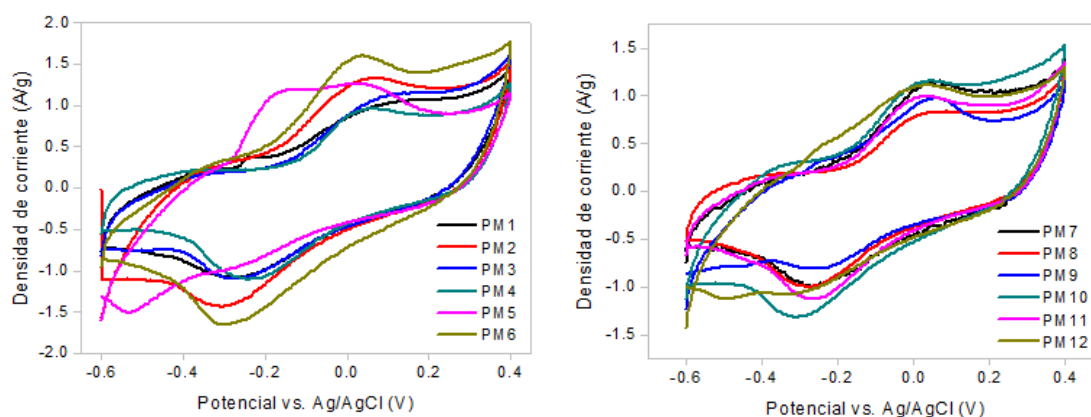


Figura 6.20. Voltametrías cíclicas de los nanomateriales G/MnO_x obtenidos en la planta piloto con una disolución NaOH 2.5 M (izq.) y NaOH 5 M (dcha.).

Las curvas de carga y descarga (Figura 6.21) presentaron formas triangulares distorsionadas en todos los casos y, en concordancia con la diferencia de áreas de las CV, lo que resulta en las distintas capacitancias específicas que se han mostrado en la Tabla 6.9 y en la Tabla 6.10.

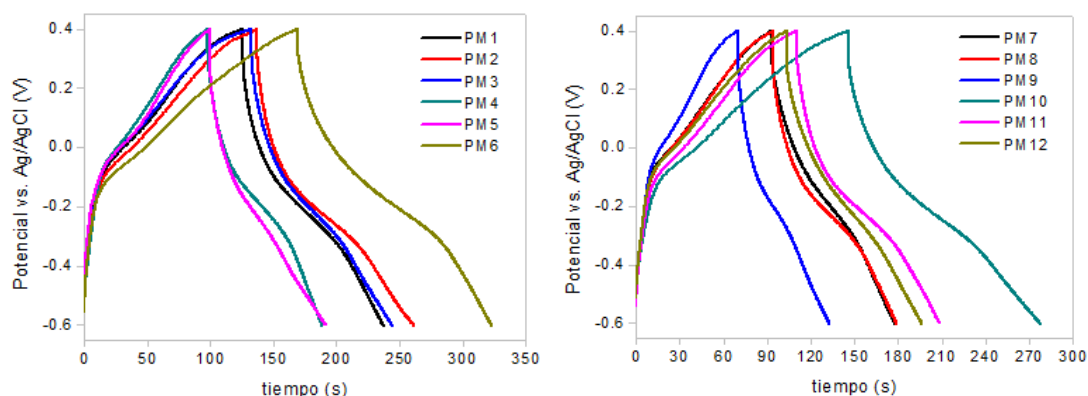


Figura 6.21. Curvas CCD de los nanomateriales G/MnO_x obtenidos en la planta piloto con una disolución NaOH 2.5 M (izq.) y NaOH 5 M (dcha.).

Comparando los resultados obtenidos con los mostrados a nivel de laboratorio para el disolvente compuesto por ácido malónico:agua en proporción 1:60 empleado en los experimentos descritos en este capítulo, puede establecerse que dichos resultados son coherentes. Los valores obtenidos son similares a los del laboratorio cuando se adiciona de forma rápida la disolución de NaOH durante la precipitación. Se espera que la presencia de grafeno reduzca la capacitancia del material respecto al óxido de manganeso sólo (valor del laboratorio). De estos resultados puede concluirse que, las propiedades electroquímicas pueden reproducirse a una escala mayor siempre y cuando la fase cristalina que se consiga sea la misma, es decir, manteniendo las variables que la afectan constantes. Aun así, los valores de capacitancia específica

obtenidos pueden aumentarse si la velocidad de adición de la disolución de NaOH empleada para la precipitación de las nanopartículas se reduce. Como se ha indicado en el caso del ZnO, la velocidad seleccionada para estos primeros estudios no reproduce la empleada a escala de laboratorio, por lo que existe margen de mejora de los productos. Para ello, es necesario realizar estudios con adiciones más lentas y controlar el pH final del proceso con el fin de obtener la fase cristalina más activa electroquímicamente: δ -MnO₂.

Tras caracterizar los productos obtenidos se seleccionaron los siguientes parámetros para una producción de 9 g de producto por lote:

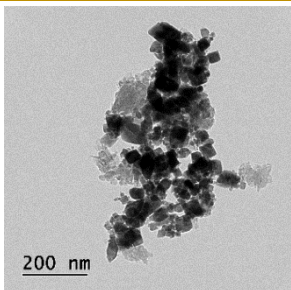
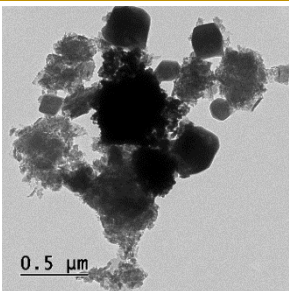
- Tiempo de solubilización de 20 min con agitación vigorosa y temperatura de 55°C. Se considera que para este tiempo todo el óxido de manganeso ha reaccionado con el disolvente a esta temperatura.
- Tiempo de dispersión del grafeno en el medio de 15 min con una velocidad de recirculación de 225 L/h y una potencia de sonicación de 100 W.
- Molaridad 2.5 M, velocidad de adición menor a 2.8 L/h y pH final próximo a 11. Aunque una concentración de NaOH 5 M permite trabajar con menores volúmenes de NaOH, en este caso se han obtenido valores muy similares a los de una menor molaridad, 2.5 M. Además, a nivel de laboratorio, esta concentración más baja permite alcanzar materiales con mejores propiedades electroquímicas, por lo que existe un margen de mejora. Con velocidades de adición menores puede controlarse la adición de los grupos hidroxilo, de tal forma que se puede llegar a favorecer la fase deseada. Por otro lado, el pH es una variable fundamental puesto que va a influir en la formación de una fase cristalina u otra como se discutió en el capítulo anterior.
- El uso de ultrasonidos para la producción de nanomateriales destinados a almacenamiento energético no aporta ninguna mejora en las propiedades electroquímicas. Por ello, se descarta su uso durante los procesos de solubilización y precipitación. Si bien, si los requerimientos fueran la obtención de nanopartículas de tamaño controlado, el equipo de ultrasonidos se emplearía para tal fin.

6.3. Experimentos preliminares con volúmenes de 15 L

Tras determinar las condiciones de operación y con vistas a realizar estudios preliminares sobre el comportamiento y los tiempos del proceso a una escala mayor, se prepararon dos lotes de 45 g de nanomaterial. Para este escenario se empleó NaOH 2.5 M con el fin de producir materiales híbridos de grafeno y óxido de manganeso. La adición de esta base se realizó empleado una de las bombas auxiliares instaladas en la planta.

Los materiales se caracterizaron completamente, con el fin de conocer las diferencias existentes con lo estudiado hasta el momento. Las imágenes de microscopía, las superficies específicas de los productos, así como su composición y sus propiedades electroquímicas se detallan en Tabla 6.11.

Tabla 6.11. Propiedades de las muestras de los nanomateriales conformados por grafeno y óxidos de manganesos obtenidos en la planta piloto.

ID	PM13	PM14
	2.5 M 60 L/h	2.5 M 30-40 L/h
TEM		
TGA	49%	37%
DRX	Mn ₃ O ₄	Mn ₃ O ₄
BET	223 m ² /g	215 m ² /g
C ^e	80 F/g	78 F/g

El disolvente formado por ácido malónico:agua (1:60) se preparó en este caso en el tanque pre-mezclador de la planta piloto. Este proceso no requiere calefacción puesto que el ácido malónico presenta alta solubilidad en agua a temperatura ambiente. La

estructura de los ácidos carboxílicos hace que sean moléculas polares capaces de formar puentes de hidrógeno con otros tipos de moléculas polarizadas como es el caso del agua.³⁰⁷

El disolvente se trasvasó al tanque de 100 L, donde se le adicionó el óxido de manganeso comercial. La reacción de complejación entre el óxido y el disolvente se llevó a cabo con agitación vigorosa y a una temperatura de 55°C. La etapa de solubilización en estos estudios fue difícil de monitorizar visualmente. Al tratarse de un mayor volumen, el tiempo que tarda el seno del líquido en alcanzar la temperatura del serpentín es mucho mayor que en el tanque encamisado, para este volumen alrededor de 90 min. Además, el coeficiente de transmisión de calor del PTFE, politetrafluoroetileno (material del serpentín) es mucho menor que el del vidrio (material de la camisa).

Las disoluciones de hidróxido sódico no pudieron prepararse en el tanque premezclador. Esta elaboración es muy exotérmica y es conveniente emplear un sistema de refrigeración, el cual no está disponible. La disolución se preparó por baches en el tanque de 5 L con agitación moderada y con una temperatura de 15°C.

El NaOH se adicionó desde un tanque auxiliar, empleando una bomba con velocidades de adición de 40-60 L/h. Los equipos instalados en la planta piloto no permiten disminuir el caudal del proceso, por lo que las primeras pruebas se realizaron con las velocidades de adición mencionadas.

La morfología de los productos obtenidos se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (Tabla 6.11). La muestra PM13 muestra tamaños de óxido metálico ligeramente superiores a los obtenidos con un volumen menor, pero con morfología cúbica. Por otro lado, el producto PM14 exhibe dos tipos de morfologías: partículas de 200-300 nm muy semejantes al óxido de manganeso (II, III) comercial, y nanomateriales de formas cúbicas de 20 nm muy aglomeradas. Según estos resultados puede plantearse que la solubilización del óxido comercial no fue completa. Las partículas no solubilizadas son las que dan lugar a las nanopartículas de un mayor tamaño que disminuyen la superficie BET del grafeno de partida. Aun así, estos valores de área superficial no son tan bajos como para afectar significativamente a la capacitancia de los materiales.

En cuanto a la composición, se realizaron análisis termogravimétricos para conocer el porcentaje de óxido incorporado sobre el grafeno y difracción de rayos X para determinar la fase cristalina. El primero de los materiales (PM13) presenta la cantidad de material carbonoso que se había impuesto, lo que indica que todo el óxido que había

sido añadido forma parte del nanomaterial final. Sin embargo, el análisis termogravimétrico de la muestra PM14 mostró que ésta tiene una mayor proporción de grafeno que de óxido de manganeso. A partir de estos resultados se puede indicar que el pH alcanzado no fue el adecuado para que todo el óxido precipitara sobre la base carbonosa.

A su vez, los análisis de DRX revelan que la fase cristalina principal de ambas muestras es Mn_3O_4 hausmanita²⁷² (Figura 6.22). Los bajos valores de capacitancia obtenidos pueden atribuirse fundamentalmente al estado de oxidación del manganeso obtenido en el nanomaterial final, a la aglomeración y al tamaño de partícula sintetizado. La presencia del manganeso en estos casos bloquea y disminuye la superficie disponible para la formación de la doble capa, contribuyendo poco a la capacitancia total con las reacciones pseudocapacitivas, por su fase cristalina. La presencia de esta fase de manganeso, asociada a valores electroquímicos tan bajos, se debe al mal control sobre la velocidad de la bomba auxiliar durante la síntesis y a la solubilización incompleta de los materiales. Los equipos de la planta piloto no permiten trabajar a velocidades menores de 40 L/h, por lo que los requerimientos de una adición más lenta precisan del uso de una bomba auxiliar al sistema.

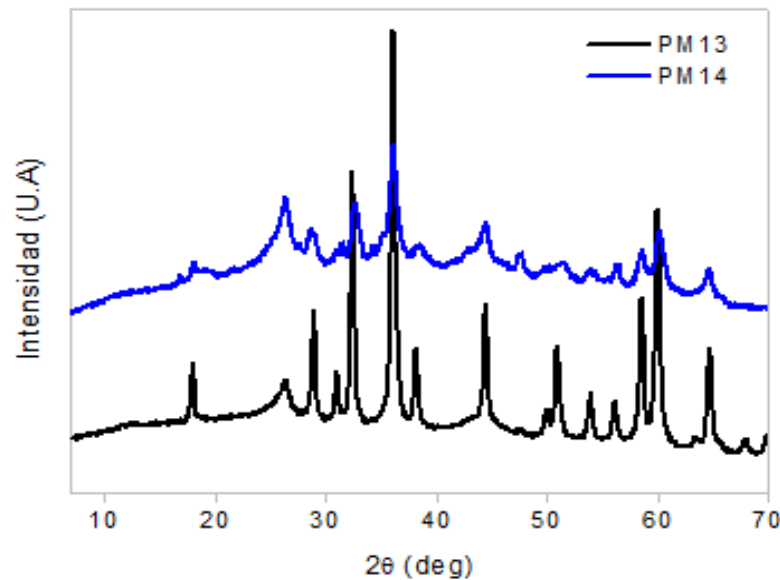


Figura 6.22. Difractogramas de las muestras de GP-500/ Mn_3O_4 sintetizados en la planta piloto para un volumen de 15 L.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el estudio del escalado en planta piloto de la obtención de nanomateriales compuestos por grafeno GP-500/ZnO, y grafeno GP-500/MnO_x, previamente optimizados a escala de laboratorio.

Antes de realizar las pruebas en la planta piloto se realizaron distintos ensayos. Por un lado, empleando una sonda de ultrasonidos durante la etapa de precipitación y por otro, cambiando las proporciones del ácido malónico y el agua en el disolvente. En ambos casos se observó un cambio en la morfología de los óxidos metálicos obtenidos en presencia del grafeno respecto a lo que se había comprobado a escala de laboratorio. Sin embargo, la naturaleza cristalina y las propiedades electroquímicas apenas variaban.

Posteriormente se realizó la preparación de nanomateriales en la planta piloto. Se estudiaron las etapas de solubilización, dispersión y precipitación empleando un disolvente formado por ácido malónico:agua (1:60).

La solubilización de los óxidos metálicos se realizó en presencia de sonicación mecánica y temperatura. Durante estas pruebas se varió la potencia del equipo de ultrasonidos y la temperatura de la camisa del reactor. De todas estas variables se determinó que la que más repercutía en el tiempo de operación era la temperatura.

Se estudió el efecto de la sonicación en una dispersión de grafeno en agua variando la potencia de los ultrasonidos. Los resultados mostraron que esta variable no tuvo una gran influencia sobre las propiedades electroquímicas del material carbonoso.

La última etapa analizada fue la de precipitación. Distintos nanomateriales híbridos fueron sintetizados variando las molaridades de la disolución de NaOH usada como antisolvente, así como su velocidad de adición y la energía aportada al sistema (agitación o ultrasonidos). Los nanomateriales obtenidos presentaron morfologías y propiedades similares entre sí, con pocas diferencias en el comportamiento electroquímico. Las fases cristalinas de los óxidos de manganeso que se obtuvieron en las condiciones descritas fueron δ -MnO₂/Mn₃O₄. Aunque se consiguió obtener materiales muy similares a los obtenidos a escala de laboratorio, cuando se adicionó de forma rápida la disolución de NaOH, no se pudo aislar la fase δ -MnO₂, objetivo del capítulo.

Sin embargo, este material es susceptible de mejorarse. Si se disminuye y se optimiza la velocidad de adición de la NaOH empleada como disolvente en las síntesis podría reducirse o incluso eliminarse la proporción de Mn_3O_4 presente en las muestras.

A su vez, se realizaron ensayos preliminares en el reactor de 100 L. Sin embargo, los resultados mostraron que para un volumen de 15 L, las variables de operación se encuentran lejos de estar optimizadas y son necesarios múltiples estudios con el fin de alcanzarlas.

Por otro lado, se descartó el uso de ultrasonidos para las etapas de solubilización y precipitación puesto que no tuvo grandes efectos sobre las propiedades electroquímicas del producto final.

Durante los experimentos con la planta piloto se detectaron diferentes problemas que se deberían resolver antes de proseguir con las investigaciones a esta escala:

Se sugiere anexar al tanque pre-mezclador un equipo de intercambio de calor para poder preparar en él grandes cantidades de NaOH con concentraciones más exactas.

Se recomienda la instalación de bombas auxiliares que permitan reducir las velocidades de adición a los tanques y así mejorar las propiedades electroquímicas de los nanomateriales producidos.

Se deben seleccionar los materiales adecuados de las tuberías y conexiones que resistan bien los cambios de temperatura, así como condiciones de pH en los intervalos 1-2 y 13-14.

Capítulo 7

Viabilidad económica del proyecto

Capítulo 7

Viabilidad económica del proyecto

Por lo general, el éxito de un proceso de producción depende tanto de su viabilidad técnica como económica. En capítulos anteriores se han estudiado los aspectos técnicos del proceso que incluyen el diseño y la ingeniería de la planta piloto. El presente capítulo se centra en la evaluación económica que comprende la estimación de los costes de producción, así como la inversión requerida para realizar una futura instalación industrial.^{308,309,310,311,312,313,314,315}

7.1. Estimación de los costes de producción (CP)

Además de las inversiones de capital fijo o inmovilizado (FCI, *Fixed Capital Investment*) que se realiza en un momento puntual de un proyecto, los costes de producción dependen de las operaciones diarias necesarias para llevar a cabo un proceso de producción, por lo que suelen expresarse en función del tiempo. Una forma de clasificar los tipos de costes de producción es en fijos y variables.

$$\text{Costes de producción} = \text{Costes fijos} + \text{Costes variables}$$

Costes fijos: son aquellos que no dependen del volumen de producción de la planta, pequeñas fluctuaciones en la producción no afectan. Algunas de las partidas imputadas como costes fijos son las siguientes: salarios de puestos directivos, impuestos, seguros y alquileres (terrenos/edificios), etc.

Costes variables: son aquellos que dependen del volumen de producción. Algunas de las partidas que se incluyen en estos costes son: materias primas, servicios auxiliares (combustible, vapor, agua de refrigeración, gases, etc.), tratamiento de residuos, etc.

Los costes de fabricación también se pueden dividir en costes directos (es aquel coste que se puede identificar fácilmente dentro de la fabricación del producto), y costes indirectos. Es aquel coste que no se logra identificar fácilmente, no es viable cuantificar su valor con exactitud, o simplemente es complejo, demanda tiempo, esfuerzo y quizás puede salir costoso tratar de medir el valor que interviene en la elaboración del producto.

Los costes indirectos son la suma de los costes fijos y gastos generales de planta u “overheads”; los cuales tienden a ser constantes independientemente de la producción. Los gastos generales incluyen los costes relacionados con la dirección de la empresa, investigación y desarrollo de los productos, así como las operaciones de financiación y venta del producto. En la gran mayoría de los casos se añade un factor de contingencia como parte del coste total de fabricación.

$$\begin{aligned}
 &\text{Costes de producción} = \\
 &\quad \text{Costes de fabricación} + \text{Gastos generales} = \\
 &\quad \text{Costes Directos} + \text{Costes Indirectos} + \text{Gastos Generales} = \\
 &\text{Costes Directos} + \text{Costes Fijos} + \text{Costes Generales de planta} + \text{Gastos Generales} \\
 &\quad (+ \text{Contingencias})
 \end{aligned}$$

En los siguientes apartados se explican las variables que forman parte de cada uno de los costes mencionados anteriormente y el procedimiento de cálculo para determinarlos.

7.1.1. Costes directos (CD) (50-60% de CP)

Materias primas

Coste de las materias primas requeridas para el proceso. Supone entre un 10 y un 80% del coste de producción dependiendo del tipo de industria. Los precios de esta partida dependen principalmente de la negociación con proveedores de acuerdo con los siguientes puntos:

- La cantidad de material comprado/adquirido.
- La tendencia de los precios en el mercado.
- Las condiciones de envío y/o suministro. Las materias primas a menudo incluyen CIF (costes, seguros y flete).

Las materias primas del proceso de síntesis de nanomateriales son grafeno, óxido de manganeso mixto, hidróxido sódico, ácido malónico y agua. Las cantidades necesarias de todas ellas se calcularon para obtener una producción de 100 kg/año de nanomaterial partir de los datos empleados a nivel de laboratorio (Tabla 7.1).³¹⁶

El coste total de las materias primas se corresponde con la suma de los costes individuales de estos materiales.

Tabla 7.1. Costes de las materias primas del proceso para una producción de 100 kg/año.

	Óxido metálico	Grafeno	Disolvente		Base
	MO _x = Mn ₃ O ₄	GP-500	Ac. Malónico	Agua	NaOH (5 M)
Estado	polvo	polvo	sólido	líquido	líquido
Peso molecular (g/mol)	230	10	100	20	40
Ratio molar	1.0	1.0	0.1	6.0	-
Solubilidad (g/L)	2	-	-	-	-
Densidad aparente (kg/L)	4,9	0,2	-	-	-
Densidad (kg/L)			1.60	1	1
Masa (kg)	53	53	2,300	24,800	10,000
moles (n)	11.0	4.4	23.0	1,300.0	260.0
Volumen (L)	-	-	1475	24,800	10,510
Precio (€/kg)	20	300	18	-	-
Precio (€/L)	-	-	-	0.002	1.500
Coste parcial (€)	15,000	15,700	43,000	40	15,700
Coste total (€)	30,800		43,000		15,700
Total (€)			89,600 (896 €/kg)		

Mano de obra directa (O, operarios)

Coste necesario para sustentar al personal requerido para llevar a cabo las operaciones en la planta, incluyendo la producción y el mantenimiento del proceso general. Dependiendo del proceso, pueden precisarse operarios con distinto nivel de cualificación. Este coste puede calcularse por diversos métodos recogidos en el Anexo A.2 y supone entre un 10-20% del CP.

Para el cálculo del número de operarios necesarios para llevar a cabo la síntesis a escala piloto, se ha realizado un estudio más exhaustivo que incluye el tiempo de duración de cada lote, resultado de cada subproceso de producción (Tabla 7.2). Estos valores difieren ligeramente de los propuestos en el Capítulo 3. Descripción experimental, donde se fijó un tiempo de 2 h/lote.

Tabla 7.2. Estimación del tiempo de cada lote.

Operación	Tiempo parcial de lote (min)
Operaciones de encendido de la planta	10
Carga de materiales	10
Pre-Mezclado	10
Alimentación del tanque	10
Adición del MO _x	10
Mezclado del tanque	25
Ultrasonidos	30
Adición del material carbonoso	10
Operación con el material carbonoso	15
Filtrado	30
Recuperación de la torta	10
Empaquetado	10
Limpieza	20
Post Operación	15
Tiempo muerto	25
Total	240

Suponiendo que el tiempo de operación de la planta va a llevarse a cabo durante 11 meses al año, 4 semanas al mes, 5 días a la semana y 8 h al día; el máximo de horas que puede operar al año la planta piloto son 1,920 horas. Teniendo en cuenta el tiempo de cada lote, el máximo número de lotes al año será 480.

Para llevar a cabo la producción objetivo de 100 kg/año de producto se requieren 412 lotes. Para este valor, el número de horas operativas es de 1,648. Según el convenio laboral de la industria química, el número de horas máximas anuales que debe cumplir un trabajador es de 1,752 horas al año, valor superior al requerido por la producción. Por lo tanto, el número de operarios necesarios para el proceso será 1.

Asumiendo un coste de empresa medio de 40,000 €/año, el coste de esta partida se establece en 40,000 €/año.

Tratamiento de residuos

Coste asociado al tratamiento y eliminación de los residuos generados durante el proceso. Este tratamiento cada vez debe ser más exhaustivo debido a las restricciones y políticas ambientales actuales. El empleo de procesos alternativos o de etapas adicionales para reciclar o aprovechar los subproductos generados, son algunas de las estrategias que pueden implementarse para reducir considerablemente estos gastos.

Estos gastos suelen incluir una tasa periódica y una parte variable en función de los residuos generados, cifrándose entre el 1-5% del CP.

Para el volumen generado de residuos en la planta, y según las tarifas suministradas por gestores de recogida de residuos, el valor de esta partida asciende a 35,000 €/año.

Servicios generales

Coste de los suministros y servicios requeridos por el proceso. Pueden suministrarse de varias maneras:

- A través de entidades públicas o privadas.
- Suministrados por la propia compañía.
- Autoabasteciéndose o generados por otras unidades del proceso.

Los servicios auxiliares comúnmente más empleados en la industria química son: combustibles (gas o petróleo), energía eléctrica, agua de refrigeración, agua de proceso, vapor, gases (nitrógeno, oxígeno, aire, helio, hidrógeno, etc.). Esta partida supone un 10-20% de CP.

En la planta piloto sólo se han tenido en cuenta los servicios de electricidad (corriente trifásica 380 V y corriente de normal 220 V) y aire comprimido para el funcionamiento de válvulas y bombas de proceso. Los fluidos refrigerantes y calefactores se recirculan en el proceso en circuito cerrado desde las unidades de calor y frío, por lo que no se imputan como gasto. La estimación de estos servicios para la planta piloto es de 13,000 €/año.

Supervisión

Comprende los salarios del personal responsable de la supervisión directa de las distintas operaciones. Esta partida está estrechamente relacionada con la mano de obra directa y supone entre 10-20% de su coste. Para la producción de 100 kg/año de nanomaterial, se requieren 2 directivos y 3 personas de apoyo a la producción, lo que supone un coste total de 176,000 € al año.

Mantenimiento y reparaciones

Coste de la mano de obra y de los materiales necesarios para mantener unas condiciones de funcionamiento eficientes. Para estimar el coste de mantenimiento y

reparación, se supone un 2-10% del FCI. En el caso específico de la planta piloto, se estimó un valor de 5,000 €/año.

Suministros operativos

Coste de los suministros necesarios para operar la planta día a día, no considerados ni materias primas ni materiales de mantenimiento. Se incluyen en estos costes aceites lubricantes, reactivos químicos para análisis, artículos de limpieza, etc. Este coste puede estimarse en un 0.5-1% del FCI. Los suministros operativos de la planta piloto suponen un total de 2,800 €/año.

Laboratorio

Coste de los ensayos de laboratorio requeridos para el control de calidad del producto y la resolución de problemas operativos. Este parámetro se estima considerando entre un 10-20% de los costes de mano de obra directa.

Los análisis destinados a esta partida incluyen análisis de rayos X, microscopía y porosidad mediante la contratación de servicios externos. Realizando una estimación a partir del número de ensayos realizados en un mes y extrapolándolo a un año se estima un coste total de 15,000 €/año.

Patentes y Royalties

Coste asociado al uso de una tecnología patentada o licenciada. Muchos procesos de fabricación están cubiertos por patentes, y puede ser necesario pagar una cantidad fija por derechos de patente o una regalía basada en la cantidad de material producido. Una estimación rápida de patentes y regalías oscila entre 0-6% de CP.

El proceso que se lleva a cabo en la planta piloto ha dado lugar a una nueva patente que protege la tecnología. Además, las primeras síntesis que se realizaron durante el proceso de obtención de nanomateriales también estaban basadas en una tecnología licenciada. Todo ello conlleva a una estimación de los costes anuales de 10,000 €/año.

7.1.2. Costes fijos (FC, *Fixed Costs*) (15-35% de CP)

Depreciación

Una planta de fabricación requiere una inversión inicial que debe ser amortizada como gasto de fabricación. Para ello, se debe suponer una disminución del valor de los equipos largo de su vida útil. Esta disminución es lo que se conoce como depreciación. Los métodos más habituales que se utilizan para determinar la tasa de depreciación se recogen en el Anexo A.3.

De todos los métodos expuestos, para la estimación de este valor se ha aplicado el método lineal: el valor inicial de la planta piloto fue de 200 k€, suponiendo un valor residual de los equipos de 50 k€ y una vida útil de 10 años, la depreciación será de 14 k€/año.

Impuestos locales

Asociado a los impuestos de una actividad de producción. Depende de la ubicación de la planta y de la legislación vigente. Los impuestos locales normalmente oscilan entre el 1% y el 4% de FCI. Los impuestos locales de la actual planta piloto son de 2,000 €/año.

Seguros

Dependen del tipo de proceso que se lleve a cabo y del alcance de los sistemas de protección. Sobre una base anual, se puede considerar del 0.4-1% del inmovilizado. Esta partida tiene un valor de 3,000 €/año.

Alquileres

Son los costes asociados con alquiler de tierras o edificios. A menudo suele considerarse del 8-12% del inmovilizado. La planta piloto está ubicada en el Parque Científico de Madrid. El precio anual del alquiler es de 36,000 €/año.

Intereses financieros

Compensaciones por el uso de capital prestado. La tasa de interés se establece en el momento en que se toma prestado el capital. Representan el 5-10% del valor total del capital prestado. Este gasto no se consideró para el cálculo de los costes.

7.1.3. Gastos generales de producción (OV) (5-15% de CP)

Gastos asociados a las operaciones de las instalaciones auxiliares que respaldan el proceso de fabricación. Entre estos gastos se encuentran: los servicios médicos, servicios de cafetería, seguridad, laboratorios de control, ingeniería general, etc. Estos costes están estrechamente relacionados con los costes de la mano de obra directa. Para plantas químicas puede considerarse como el 50-70% del coste de los operarios, la supervisión y el mantenimiento.

En la presente estimación el valor de esta partida se fija en 2,000 €/año. La planta piloto se encuentra ubicada en un parque científico donde muchas de las instalaciones que suelen imputarse a los costes de producción están cubiertas por el alquiler.

7.1.4. Gastos generales (GC). (15-25% de CP)

Costes de administración

Los costes de administración incluyen salarios de administrativos, secretarios o contables, junto con los costes de equipo, materiales de oficina y edificios de administración. Estos costes pueden ser totalmente diferentes entre plantas. Para una estimación rápida pueden considerarse ser aproximadamente el 20% de los operarios o como un 2-5% del CP. Los costes de administración asociados a la planta piloto corresponden a 27,000 €/año.

Distribución y venta

Es el coste relacionado con la venta de los productos fabricados. Ninguna operación de fabricación puede considerarse un éxito hasta que los productos se hayan vendido o utilizado de forma rentable. Es necesario, por lo tanto, considerar los gastos intrínsecos en la venta de los productos. Se incluyen en esta categoría los sueldos, salarios, suministros y otros gastos de las oficinas de ventas, vendedores, costes de envío, costes de los contenedores, gastos de publicidad y servicio técnico de ventas.

Al igual que los costes asociados a la administración, esta partida también difiere entre plantas, dependiendo del material generado, la ubicación de la planta y las políticas de la empresa. La mayoría de las plantas químicas se encuentran en el rango del 2-20% de CP. Suele aplicarse el 20% cuando se trata de un nuevo producto o de ventas en pequeñas cantidades a un gran número de clientes y de un 2% cuando la

venta son productos químicos a granel. En la actualidad la planta piloto se está empleando para el estudio del proceso de síntesis a una escala mayor que la del laboratorio, y hay que tener en cuenta que los productos obtenidos no están destinados a la venta. Aun así, existen una serie de gastos que pueden incluirse en esta partida, pues su finalidad es la búsqueda de posibles clientes a futuro: 57,000 €/año.

Investigación y desarrollo

Es el coste de las actividades de investigación relacionadas con el proceso y el producto. Las actividades de I+D incluyen los salarios de todo el personal directamente relacionado con tareas de investigación, gastos de la maquinaria y equipos, así como los materiales y suministros. En la industria química, los costes de I+D representan aproximadamente entre el 4-5% de CP. Para el caso concreto de la planta piloto, el coste de estas actividades asciende a de 29,000 €/año.

7.1.5. Contingencias. (1-5% de CP)

Los eventos imprevistos, como huelgas, tormentas, inundaciones, variaciones de precios y otras contingencias, pueden tener un efecto en los costes de fabricación. Por ello, al estimar los costes totales de producción, es aconsejable tener en cuenta estos factores, incluyendo un factor de contingencia equivalente al 1-5% de CP. Asumiendo un porcentaje del 5%, la cantidad para contingencias asciende a 27,800 €/año. La distribución de los costes de producción calculados entre las distintas partidas que los componen se resume en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Resumen de los costes de producción.

	Calculado (%)	Partida (€/año)
Costes directos (CD)	66.0	38,640
Materias primas	14.4	89,600
Mano de obra directa	6.9	40,000
Tratamiento de residuos	5.9	35,000
Servicios generales	2.2	13,000
Supervisión	30.1	176,000
Mantenimiento y reparaciones	0.9	5,000
Suministros operativos	0.5	2,800
Laboratorio	2.6	15,000
Patentes y royalties	1.7	10,000
Costes fijos (FC)	9.4	55,100
Depreciación	2.4	14,100
Impuestos locales	0.3	2,000
Seguros de responsabilidad	0.5	3,000
Alquileres	6.1	36,000
Gastos generales de producción (OV)	0.3	2,000
Gastos generales (GE)	19.5	113,000
Administración	4.7	27,000
Distribución y ventas	9.8	57,000
Investigación y desarrollo	5.0	29,000
Contingencias (5% CP)	4.8	27,800
TOTAL		580,000

El total de los costes de producción unitarios (CP) asciende a 5,800 €/kg. Este valor se empleará en los cálculos posteriores.

7.1.6. Estimación

Los valores de los costes de producción de la planta piloto se compararon con los valores bibliográficos (Tabla 7.4) de una instalación industrial tipo. Como puede observarse en la comparación, existen algunas partidas que se desvían considerablemente. En primer lugar, destaca el porcentaje obtenido en la partida de supervisión. En un caso real, el porcentaje destinado ronda un 2%, mientras que en la producción a nivel de planta piloto este valor asciende hasta un 30%. La razón principal de esta diferencia es que la planta piloto tiene una capacidad de producción muy baja en comparación con las instalaciones industriales y una gran cantidad de personal cualificado supervisando la producción.

El coste destinado a las materias primas también está lejos de asemejarse a un valor real (15% planta piloto frente a un 35% instalación industrial tipo). La diferencia se debe al mismo motivo que el de la mano de obra. La escasa producción no requiere una gran cantidad de suministros. A pesar de ello, esta partida, como puede verse en la Tabla 7.4, tiene una contribución importante en los costes.

Tabla 7.4. Comparación de los costes de producción.

	% estimado	% bibliográfico	Desviación
Costes directos (CD)	66.0%	69.6%	3.5%
Materias primas	14.4%	35.5%	20.1%
Mano de obra directa	6.9%	11.8%	5.0
Tratamiento de residuos	5.9%	2.4%	3.6%
Servicios generales	2.2%	11.8%	9.6%
Supervisión	30.06%	2.0%	28.1%
Mantenimiento	0.9%	1.5%	0.7%
Suministros	0.5%	0.2%	0.3%
Laboratorio	2.6%	2.0%	0.6%
Patentes	1.7%	2.4%	0.7%
Costes fijos (FC)	9.4%	6.0%	3.4%
Depreciación	2.4%	2.6%	0.2%
Impuestos locales	0.3%	0.6%	0.3%
Seguros de responsabilidad	0.5%	0.2%	0.3%
Alquileres	6.1%	0.2%	5.9%
Gastos generales de producción (OV)	0.3%	7.9%	7.5%
Gastos generales (GE)	19.5%	14.9%	4.5%
Administración	4.7%	2.8%	1.9%
Distribución y ventas	9.8%	8.7%	1.1%
Investigación y desarrollo	5.0%	3.5%	1.4%
Contingencias (5% CP)	4.8%	2.4%	2.4%

Otra partida que se aleja del valor real es el alquiler. La mayoría de las plantas industriales tienen edificios en propiedad. La planta piloto está ubicada en un edificio donde se han alquilado varios laboratorios y oficinas, lo que hace que el precio cambie considerablemente y se desvíe.

Otros parámetros como los gastos generales de producción o servicios auxiliares tienen una gran influencia en un proceso real, mientras que en la planta piloto su contribución es casi inexistente. En conclusión, debido al tamaño de la planta piloto y de la previsión de la producción anual, los costes y su distribución difieren

considerablemente de los que se obtendrían en un caso real. Aun así, los resultados pueden analizarse en detalle con el fin de optimizar aquellas partidas que tienen una mayor contribución.

7.1.7. Análisis de sensibilidad

De cara a optimizar la producción y por consiguiente los costes, se han realizado distintos análisis de sensibilidad sobre las variables que afectan de manera más considerable a los costes de operación. El análisis de sensibilidad permite medir la variación de cada uno de los factores en función de un escenario en cuestión. Los factores considerados para realizar los análisis de sensibilidad son: tiempo de lote, la solubilidad del MO_x en el disolvente y la producción anual.

Costes vs producción

El conocimiento de la estructura de costes de la planta funcionando a plena capacidad permite realizar fácilmente una estimación del coste que se tendría al operar la planta a niveles inferiores (Figura 7.1). Como muestra la Figura 7.1, un aumento de la producción anual disminuiría el coste unitario de producción, hasta alcanzar un valor constante que depende de los costes fijos.

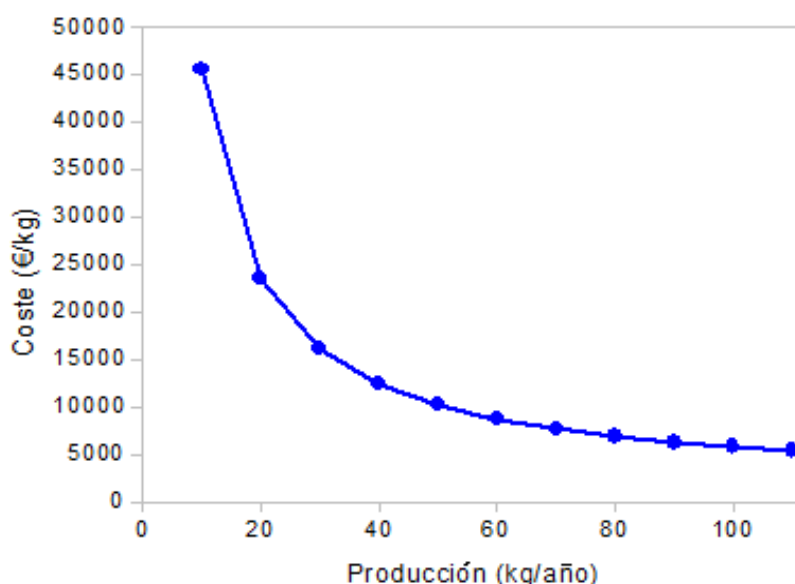


Figura 7.1. Costes de producción vs volumen de producción.

Para aumentar la capacidad de producción más allá de 110 kg/año y disminuir los costes, sería necesario o bien aumentar el tamaño de los equipos o bien optimizar el

proceso reduciendo el tiempo de lote o la cantidad de materiales para producir la cantidad deseada.

Costes vs solubilidad MO_x

Una de las variables del proceso susceptible a optimización es la solubilidad del MO_x en el disolvente. Para los parámetros considerados en el proceso sólo es posible realizar la producción a partir de una solubilidad de 2 g/L. Si se requiriese una solubilidad menor, el volumen requerido por el proceso sería demasiado grande para el tamaño de los equipos diseñados (Figura 7.2).

Los cálculos de los costes se han realizado con un valor de solubilidad de 2 g/L. Como puede observarse en la Figura 7.2, si la solubilidad del MO_x aumentara, los costes unitarios de producción disminuirían. Esta variación no tendría una gran repercusión debido a que, como se ha visto, la mayor influencia sobre los costes pertenece a la partida de mano de obra.

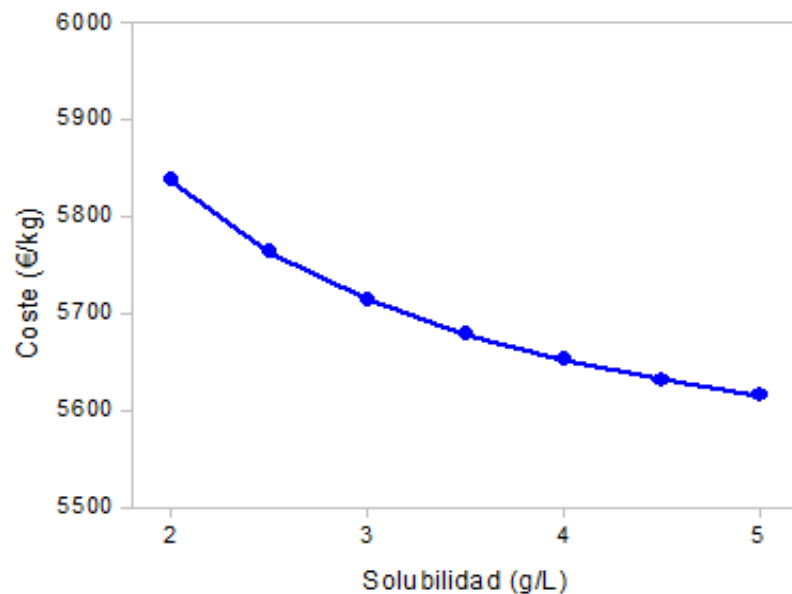


Figura 7.2. Costes vs solubilidad.

Producción vs tiempo de cada lote

El tiempo de producción es la variable a optimizar más importante puesto que de ella dependen otras variables de proceso como son: la producción anual y los costes unitarios (Figura 7.3).

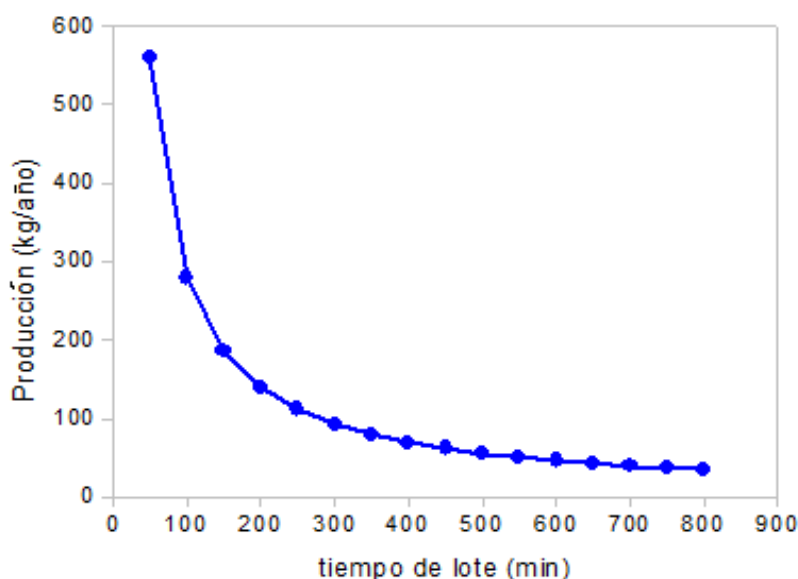


Figura 7.3. Producción anual vs tiempo de lote.

Cuanto menor sea el tiempo de cada lote, es decir, cuanto más optimizado esté el proceso de producción, mayor será la producción que pueda llevarse a cabo en la planta piloto (Figura 7.3) y, por ende, menor será el coste unitario del producto.

7.2. Estimación a gran escala

Una vez realizado el análisis económico de la producción en la planta piloto, es interesante estudiar cuál sería la viabilidad del proceso de producción de nuestros nanomateriales en un futuro a mayor escala. Debido a que actualmente el proceso se encuentra en una etapa de desarrollo y no se dispone de datos suficientes para realizar un cálculo exhaustivo, se han realizado estimaciones para obtener una idea del orden de magnitud de los gastos y de la economía del proceso.

Los primeros parámetros a considerar antes de estudiar los costes de producción son la capacidad de la nueva planta y la estimación del capital inmovilizado.

7.2.1. Inversión de capital

El capital total invertido (CT) en un proyecto es la suma del capital inmovilizado (FCI) más el capital circulante (CC).

- Inversión de capital fijo o inmovilizado: se define como el coste total de diseño, construcción e instalación de una planta y de sus costes auxiliares.

- Capital circulante: es aquel que, estando destinado a producir, cambia sucesivamente de forma. Puede suponer un 15% del inmovilizado.

7.2.2. Estimación del inmovilizado

Existen distintos métodos que permiten realizar estimaciones iniciales del capital que es necesario invertir a la hora de construir una nueva planta o de realizar una ampliación. En este apartado se realiza el cálculo de la inversión que sería necesaria para ampliar el volumen de producción de la planta piloto hasta 5 ton/año.

Con los datos del proceso que se conocen hasta la fecha, es una tarea difícil obtener un valor exacto, sin embargo, estas estimaciones sirven para conocer el orden de magnitud de la inversión.

En este apartado se ha realizado una primera estimación del inmovilizado por el método de Williams. A partir del valor obtenido, y mediante el método AACE, se ha determinado un intervalo de inversiones. La inversión también ha sido calculada a partir de un método factorial propuesto por Peters y Timmerhaus.

Estimaciones basadas en los tamaños de las instalaciones, la localización y la inflación (regla de Williams):

Este método es válido si la diferente capacidad de producción se debe a la diferencia en la magnitud de los elementos de la instalación, pero no cuando el no el aumento de capacidad se deba a la multiplicación en paralelo de los elementos fabriles. Requiere conocer el volumen de producción, la diferencia de tamaño, el índice de inflación y la localización de la planta:

$$C_2 = C_1 \cdot \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^n \cdot \left(\frac{CEPCI_2}{CEPCI_1}\right) \cdot LF \quad (7.1)$$

Donde C_1 y C_2 son los costes de capital de las plantas 1 y 2 respectivamente, S_1 y S_2 son las capacidades de las plantas, $CEPCI_2$ es el índice de costes en el año de construcción de la planta 2, $CEPCI_1$ el índice de costes en el año de construcción de la planta 1, n varía de 0.4 a 1.1 dependiendo de la industria y/o proceso, generalmente se aplica 0.6 cuando el factor es desconocido y LF es el factor de ubicación y depende de dónde (la región o el país) se construya la planta.

Cabe señalar que este método se puede utilizar para estimar el inmovilizado o el coste del equipo.

Asumiendo que la localización de la planta industrial estaría en la misma zona que la planta piloto, y que se podría llegar a producir a nivel de planta piloto hasta 150 kg/año en caso de optimizarse el proceso, el capital inmovilizado para una industria que produjera 5 ton/año sería de 1.5 M€ (Tabla 7.5).

Tabla 7.5. Estimación de la inversión de capital para una planta de 5 ton/año, según la regla de Williams.

C ₁	C ₂	S ₁	S ₂	CI ₂₀₁₇	CI ₂₀₁₈	LF
0.2 M€	1.5 M€	150 kg/año	5,000 kg/año	562	545	1

Nota: Los índices de costes se publican mensualmente en diferentes revistas de ingeniería química y construcción. Los más ampliamente utilizados son los índices de costes de planta de ingeniería química (CEPCI), generalmente denominados índices CE, y los índices de costes de equipo Marshall y Swift (M&S).

Estimaciones AACE (*American Association of Cost Estimation*):

La AACE proporciona pautas para clasificar los proyectos en función de su madurez y así poder estimar los costes asociados. Los proyectos se pueden dividir de acuerdo a cinco tipos de estimaciones, recogidas en la Tabla 7.6. En la Tabla A4.1 del Anexo A.4 se describen las características de cada una de las clases.

Tabla 7.6. Estimación de costes de capital según el método AACE.

Clase	Grado de definición del proyecto	Precisión	Descripción	Rango de precisión (relativos a la clase 1)
Clase 5	0-2%	50-70%	Primera estimación en función del coste de procesos similares.	De 4 a 20
Clase 4	1-15%	70-85%	Basado en los costes de los equipos principales	De 3 a 12
Clase 3	10-40%	80-90%	Basado en datos preliminares del proyecto	De 2 a 6
Clase 2	30-70%	90%	Basado en datos significativos del proyecto	De 1 a 3
Clase 1	50-100%	95%	Se dispone de datos e información concreta y específica	1

En la Tabla 7.6, el rango de precisión de cada clase depende de la estimación más precisa (Clase 1). Esta clase tiene un rango de precisión entre + 6% a - 4% sobre los costes estimados.

En nuestro caso, por la regla de Williams se ha estimado que el inmovilizado necesario para construir una planta de producción de nanomateriales de 5 ton/año es de 1.5 M€. Esta capacidad de producción ha sido fijada, pero existe una gran incertidumbre. Además, los detalles del proceso de producción están siendo actualmente desarrollados por lo que se encuentran en sus primeros estadios. Por todo esto, el proyecto actual puede considerarse de clase 5 (Tabla A4.1 del Anexo A.4).

Para poder calcular el inmovilizado que se precisa, se ha relacionado esta clase con la estimación de clase 1: según la Tabla 7.6, para una estimación de clase 5, el rango de precisión esperado es entre 4 y 20 veces el de una estimación de clase 1.

Como se señala en el texto, se puede esperar que una estimación de clase 1 varíe entre + 6% a - 4%. Por lo tanto, el inmovilizado se podría evaluar en un rango alto y en un rango bajo a partir del primer valor obtenido por el método de Williams:

Rango bajo:

$$\text{Valor alto: } 1.5 \text{ M€} \cdot [1 + (0.06) \cdot 4] = 1.9 \text{ M€}$$

$$\text{Valor bajo: } 1.5 \text{ M€} \cdot [1 - (0.04) \cdot 4] = 1.3 \text{ M€}$$

Rango alto:

$$\text{Valor alto: } 1.5 \text{ M€} \cdot [1 + (0.06) \cdot 20] = 3.3 \text{ M€}$$

$$\text{Valor bajo: } 1.5 \text{ M€} \cdot [1 - (0.04) \cdot 20] = 0.3 \text{ M€}$$

Realizando una media, el valor estimado de inmovilizado es de: 1.7 M€.

En la Figura 7.4, se presenta la variación del inmovilizado en ambos rangos con la capacidad de producción (análisis de sensibilidad).

En la Figura 7.4, se ha representado el valor del inmovilizado calculado para los intervalos propuestos del método AACE. El valor del inmovilizado estimado debería ser una curva que quedara entre medias de las funciones representadas, y siguiese la misma tendencia. A medida que aumenta la producción anual de la planta, el capital que sería necesario invertir aumentaría exponencialmente.

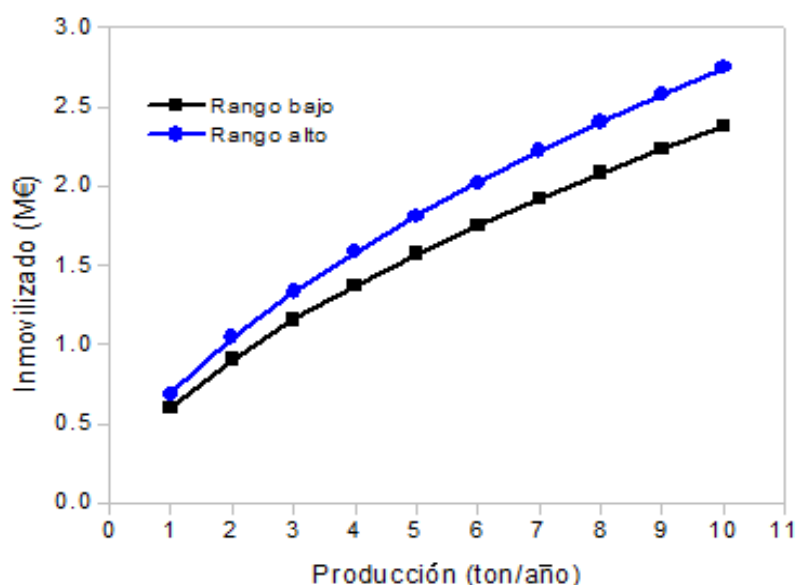


Figura 7.4. Estimación del inmovilizado a partir de la producción (ton/año).

Existen otros métodos de estimación del capital de inmovilizado ampliamente utilizados y descritos en bibliografía. Estos métodos se recogen en el Anexo A.4.

Conocido el valor del capital inmovilizado es posible estimar cada una de las partidas que forman este capital fijo. A su vez, se podrá calcular el capital circulante y por consiguiente el capital total.

Estimación del inmovilizado por método factorial: Peters y Timmerhaus: Método de tipo factorial, basado en la clasificación de plantas industriales realizada por Lang, partiendo del valor del equipo instalado y basando los factores en elementos individuales. Es posible estimar dónde se asignará el coste de inversión de capital durante la fase de construcción de la planta industrial (Tabla 7.7).

Existen distintos enfoques según la bibliografía que pueden emplearse para determinar la distribución del capital. Entre ellos, se ha seleccionado un método que tiene presente el tipo de producción que se realiza en la planta, sólido-fluido y una distribución entre costes directos e indirectos.

En este método, todos los parámetros se calculan en función del equipo principal. En el proceso descrito en la presente memoria, los principales equipos son: tanques de proceso, bombas, sistema de filtración y reactor ultrasonidos. El inmovilizado asociado a estos equipos a una mayor escala puede calcularse por el método de Williams (ec. 7.1).

La construcción de la planta piloto para la producción de 100 kg/año de nanomateriales tuvo un coste de 190,000 €, desglosado en: mano de obra e ingeniería 70,000 €, equipos principales 55,000 € y 65,000 € de equipos auxiliares. Con el coste de los equipos principales y la fórmula de Williams se calcula el inmovilizado necesario para adquirir los equipos principales de la planta industrial:

$$C_2 = 55,000 \text{ €} \cdot \left(\frac{5 \frac{\text{ton}}{\text{año}}}{0.15 \frac{\text{ton}}{\text{año}}} \right)^{0.6} \cdot \left(\frac{545}{562} \right) = 440,000 \text{ €}$$

La distribución de los costes se ha calculado a partir de la inversión del equipo principal, calculando cada uno de los valores a partir de los porcentajes correspondientes para el método. Con los valores obtenidos se ha procedido a recalcular la inversión del inmovilizado (FCI). Este valor presenta una ligera diferencia con respecto a la calculada por el método AACE, 1.9 M€ recalculada vs 1.7 M€. Se toma este nuevo valor para los siguientes pasos.

Tabla 7.7. Distribución de la inversión del capital total para una planta industrial tipo sólido/fluido según Peters y Timmerhaus.

Costes directos	308%	1.4 M€
Equipo adquirido	100%	0.44 M€
Instalación del equipo	39%	0.17 M€
Instrumentación y control	26%	0.11 M€
Tuberías	31%	0.14 M€
Sistema eléctrico	10%	0.44 M€
Edificios	29%	0.13 M€
Mejoras del terreno	12%	0.05 M€
Instalaciones de servicio	55%	0.24 M€
Terreno (0% si no es necesario)	6%	0.03 M€
Costes indirectos	126%	0.55 M€
Ingeniería y supervisión	32%	0.14 M€
Gastos de construcción	34%	0.15 M€
Gastos legales	4%	0.02 M€
Contratistas	19%	0.08 M€
Contingencias	37%	0.16 M€
Inversión de capital fijo (CT)	434%	1.9 M€
Capital circulante (CC) (15% of CT)	77%	0.33 M€
Inversión de capital total (FCI+CC) (CT)	511%	2.2 M€
Corrección dependiendo del desarrollo (0-100%)	0%	2.3 M€

7.2.3. Estimación de costes

Una vez conocido el valor del capital inmovilizado es posible estimar los costes de producción de la planta industrial. De antemano, hay una serie de partidas conocidas a partir de las que se van a estimar los costes de producción:

Coste de edificios y tierras: este valor se toma directamente de la Tabla 7.7: 0.16 M€. A partir de este valor se calcula la partida del alquiler.

Valor del capital circulante: su valor también se toma de la Tabla 7.7: 0.33 M€.

- La depreciación no se tiene en cuenta como un coste, ya que va a ser considerada más adelante dentro del análisis de viabilidad del proyecto, al tratarse de un valor que varía de manera exponencial durante los años donde se produce dicha depreciación.
- Mano de obra directa: corresponde al número de operarios necesarios para llevar a cabo una producción anual de 5 ton/año, se determina empleando las correlaciones que se ha planteado en el Anexo A.2. Los resultados de los distintos métodos se recogen en la Tabla 7.8. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se considera que son necesarios 7 operarios al año para este caso. El coste de empresa medio de un operario se fija a 30,000 €/año, por tanto, el coste de esta partida es de 210,000 €/año.

Tabla 7.8. Mano de obra directa calculada por diferentes métodos.

Método	Nº operarios
Cálculo directo	15
Cálculo directo de acuerdo a la capacidad de producción	4.5
Cálculo en función del tipo de planta	1
Correlación de Alkayat y Gerad	12.83
Correlación de Wessel	6
Correlación de Cevdalli	2.3

- Materias primas: a nivel de planta piloto se determinó que el precio unitario de esta partida era de 896 €/kg producido. Suponiendo que para las cantidades necesarias a una mayor escala el precio de las materias primas disminuyera un 75%,³¹⁷ el precio sería de 224 €/kg de materias primas. Para producir 5 t/año

el coste total asociado a materias primas sería de 1.1 M€/año. De acuerdo a los porcentajes bibliográficos reflejados en la tabla (Tabla 7.9) puede considerarse que las materias primas son la partida que más va a influir en el coste total de producción. Por lo tanto, los costes de producción ascenderían a un total de **2.1 M€**. A partir de este valor, de los valores bibliográficos se determinan los costes unitarios de cada una de las partidas reflejados en la Tabla 7.9.

- El valor del FCI se asume que es 1.9 M€, calculado mediante el método factorial de Peters y Timmerhaus.

Tabla 7.9. Distribución de los costes según valores bibliográficos.

Partida	Bibliografía	Planta	Coste
Costes directos (CD)	50-66% CP	76.4%	1.6 M€
Materias primas	10-80% CP	50%	1.12 M€
Mano de obra directa	10-20% CP	10%	0.21 M€
Tratamiento de residuos	1-5% CP	3%	0.06 M€
Servicios generales	10-20% CP	10%	0.21 M€
Supervisión	10-20% O	15%	0.03 M€
Mantenimiento	2-10% FCI	4%	0.08 M€
Suministros	0.5-1% FCI	0.8%	0.01 M€
Laboratorio	10-20% O	15%	0.03 M€
Patentes	0-6% CP	1%	0.02 M€
Costes fijos (FC)	15-35%	3.4%*	0.07 M€
Depreciación	10% FCI	0%	0
Impuestos locales	1-4% FCI	2.5%	0.05 M€
Seguros de responsabilidad	0.4-1% FCI	0.7%	0.01 M€
Alquileres	8-12% Terreno	8%	0.01 M€
Financiación	0-10% FCI+CC	0%	0
Overhead (OV)	5-15% CP	7%	0.15 M€
Gastos generales (GE)	15-25% CP	14.5%	0.3 M€
Administración	2-5% CP	3%	0.06 M€
Distribución y ventas	2-20% CP	7%	0.15 M€
Investigación y desarrollo	4-5% CP	4.5%	0.09 M€
Contingencias (5% CP)	1-5% CP	2%	0.04 M€

7.2.4. Análisis de sensibilidad

Al igual que en la planta piloto, se ha realizado un análisis de sensibilidad con el fin de predecir los costes de producción en diferentes escenarios. Como puede observarse en la Tabla 7.9, además de por las materias primas, los costes de producción están muy influenciados por la mano de obra directa. Otra variable que tiene una elevada influencia en el cálculo de dichos costes es la producción anual (Figura 7.5).

Como puede observarse en la gráfica, a medida que aumenta la capacidad de producción se consiguen reducir los costes unitarios de producción. Esta disminución se produce de forma exponencial hasta 5 ton/año, valor a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Los costes se pueden reducir hasta un valor determinado, pero siempre habrá un mínimo que se corresponde con los gastos fijos, los cuales no pueden eliminarse.

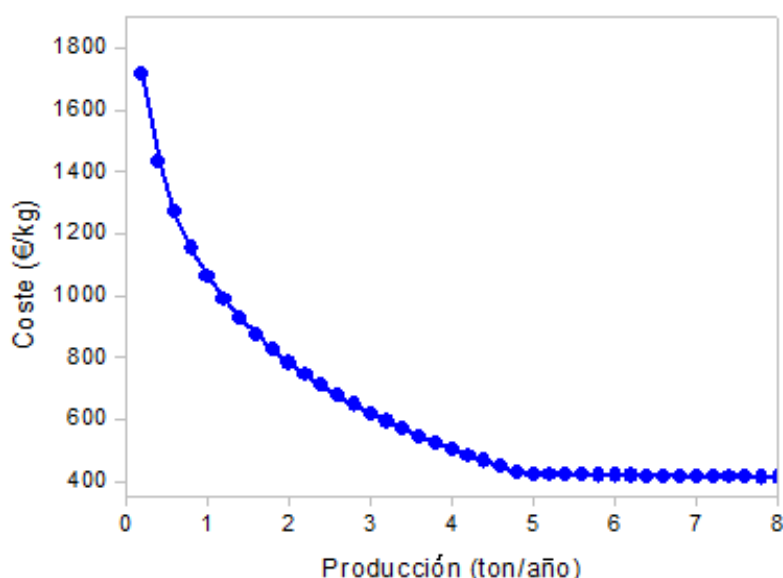


Figura 7.5. Coste de producción unitario vs producción anual (ton/año).

7.2.5. Viabilidad del proyecto

Una vez que se han determinado los costes de producción y la inversión de capital necesaria para construir la planta industrial, es necesario evaluar la viabilidad económica del proyecto. Este análisis económico da información sobre la rentabilidad del proyecto y permite calcular en cuántos años se recuperará la inversión realizada, o cuál es el beneficio obtenido, entre otros indicadores económicos. Habitualmente, el flujo de caja de un proyecto industrial presenta la siguiente forma de la Figura 7.6.

La primera fase consiste en la inversión del capital que engloba la inversión en capital fijo, los costes de terreno, el capital circulante, y unos gastos de puesta en marcha (*start-up*). Una vez se ha construido y arrancado la planta, empezaría el periodo de operación. El período comprendido entre el inicio de operación de la planta hasta el "punto de equilibrio" (*break-even point*) se conoce como tiempo de retorno (*pay-back time*). A partir de este momento se generarán beneficios hasta un punto donde las ventas disminuyen o los costes de operación aumentan por motivos como la obsolescencia de la planta. Al final de la vida del proyecto se pueden considerar dos opciones: reinvertir el dinero para lanzar un proyecto renovado (puede ser una renovación en las instalaciones) o bien recuperar el valor del capital residual y el capital circulante de ese momento.

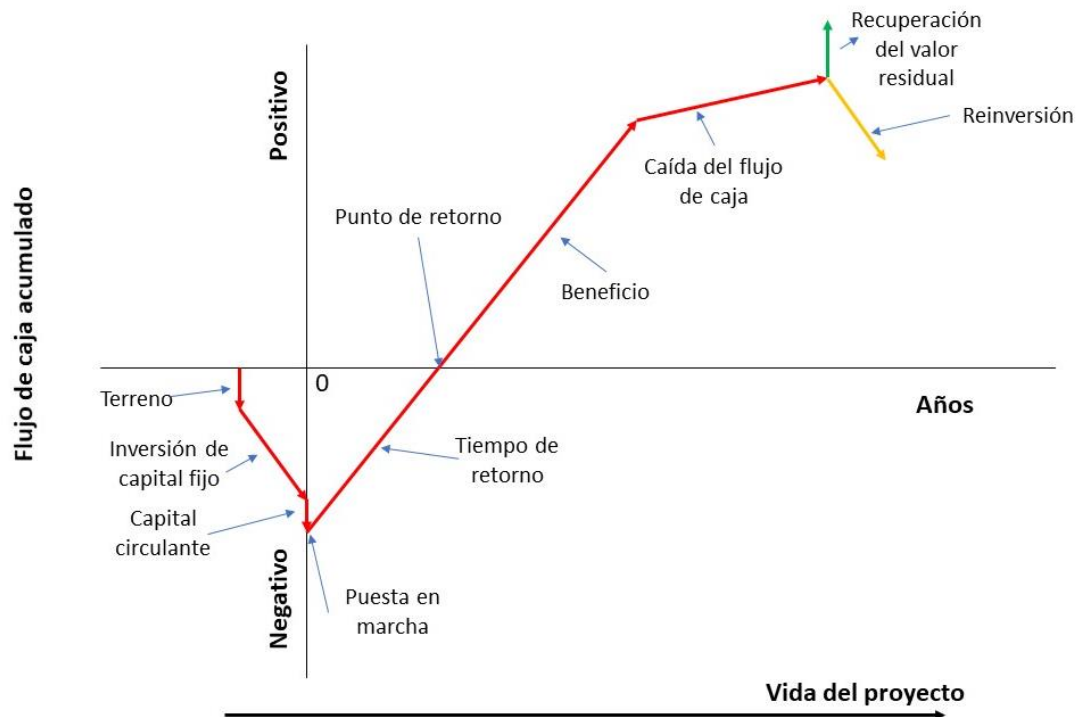


Figura 7.6. Ejemplo de flujo acumulado de caja de un proyecto.

El estudio de la rentabilidad determina la viabilidad económica y financiera del proyecto. Lo primero que se va a evaluar es el flujo de caja, que se compone de los siguientes cuatro elementos: la inversión inicial requerida para poner en marcha el proyecto, los ingresos y costes de explotación, el momento en el ocurren y el valor residual del proyecto.

Para determinar los flujos de caja se empleará la siguiente ecuación:

$$F_j = (v_j - C_j) \cdot (1 - u) + A_j \quad (7.2)$$

Donde F_j representa el flujo de caja, v_j son los ingresos de un ejercicio determinado, C_j son los costes del mismo ejercicio, u es el impuesto sobre sociedades y A_j es la amortización. Para calcular el flujo de caja se seguirá lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 &+ \text{Ingresos de explotación} \\
 &- \text{Costes de producción} \\
 &- \text{Gastos no desembolsables (depreciación/amortización)} \\
 &\hline
 &= \text{Beneficios antes de impuestos} \\
 &- \text{Impuestos} \\
 &\hline
 &= \text{Beneficios después de impuestos} \\
 &+ \text{Ajuste por gastos no desembolsables} \\
 &- \text{Gastos no sujetos impuestos (inversiones)} \\
 &+ \text{Beneficios no sujetos a impuestos (valor residual del proyecto)} \\
 &\hline
 &= \text{Flujo de caja}
 \end{aligned}$$

A partir de los flujos de caja se determinó la rentabilidad del proyecto.

Para la evaluación económica se ha considerado las siguientes hipótesis:

- El tipo de depreciación considerado es depreciación suma de dígitos (SYD), explicado en el Anexo A.3.
- El margen de ingresos se ha fijado en un 35% sobre los costes de producción, lo cual representa un precio de venta de 572 €/kg.
- Se considera que la planta puede dar servicio a distintos proyectos, y que el valor inicial de estos servicios se facturará a 100,000 €/año y con una tasa de crecimiento del 15% anual.
- El coste de mantenimiento de la planta se mantiene constante en el tiempo, al igual que los costes de operación. La única variable es la depreciación.
- La rentabilidad del proyecto se calcula a 20 años.

- Durante los 10 primeros años se ha considerado que se recibe inversión externa valorada en 150,000 €/año.
- Las tasas de impuestos sobre los beneficios se han asumido del 25%.

La rentabilidad de la planta vendrá dada por dos parámetros principales: el Valor Actual Neto (VAN) y la Tasa Interna de Rentabilidad (TIR).

Valor actual neto: mide el valor actual de los desembolsos y de los ingresos, actualizándolos al momento inicial y aplicando un tipo de descuento en función del riesgo que conlleva el proyecto, que cubre la inversión y sus intereses, los costes de operación, y el beneficio que se quiere obtener. Este parámetro compara la rentabilidad del proyecto con la mínima rentabilidad que se le exige al mismo. Para que un proyecto cumpla con el objetivo marcado, debe tener un valor nulo o positivo.

$$VAN = \sum_{j=1}^n \frac{F_j}{(1+i)^j} - I \quad (7.3)$$

Donde i es la Tasa de descuento del proyecto e I es la inversión inicial.

La tasa de descuento empleada en la actualización de los flujos de caja de un proyecto es una de las variables que más influyen en el resultado de la evaluación. Es el precio que se paga por los fondos requeridos para cubrir la inversión y representa una medida de la rentabilidad mínima que se exigirá al proyecto, según su riesgo, de manera tal que el retorno esperado permita cubrir:

- La totalidad de la inversión inicial.
- Los costes de la operación.
- Los intereses que deberán pagarse por aquella parte de la inversión financiada con préstamos.
- La rentabilidad que el inversionista le exige a su propio capital invertido.

La tasa de descuento del proyecto se fija en un 24%, ya que se está produciendo un producto innovador, que será ampliamente investigado a nivel de planta piloto (Tabla 7.10).

Tabla 7.10. Tasa de descuento en función del riesgo de la inversión.

Tipo de inversión	Nivel de riesgo	Tasa de descuento (%)
Base: Inversión de capital	Seguro	4-8
Ampliación de capacidad (compañía con posicionamiento sólido en el mercado)	Bajo	8-16
Producto nuevo en competencia, o nuevo proceso tecnológico	Medio	14-24
Producto o proceso nuevo en una aplicación	Alta	24-34
Cualquier cosa nueva con elevado esfuerzo de I+D y comercialización	Muy alta	32-48+

Tasa Interna de Rentabilidad: da información de cuál es la tasa de interés que anula el VAN. Cuanto mayor sea su valor, mayor será la rentabilidad del proyecto. Un proyecto es interesante cuando su tasa TIR es superior al tipo de descuento exigido para proyectos con ese nivel de riesgo.

La tabla siguiente (Tabla 7.11) muestra un resumen de los parámetros mencionados obtenidos al realizar la evaluación económica al proceso.

Tabla 7.11. Tabla de los parámetros del estudio de viabilidad.

Concepto	Valor	Concepto	Valor
Capital total	2.2 M€	Tasa de descuento	24%
Inmovilizado	1.9 M€	TIR	35%
Capital circulante	0.3 M€	VAN	1.5 M€
Gastos puesta en marcha (8-12% FCI)	8%	Tipo depreciación	Suma de dígitos
Gastos puesta en marcha	0.15 M€	Margen de ingresos sobre costes de producción	35%
Inversión final	2.35 M€	Aumento anual de servicios	15%

Como puede observarse, al final del periodo evaluado, el VAN es positivo, recuperándose la inversión realizada. Adicionalmente, el TIR (35%) es superior a la tasa de descuento exigida al proyecto (24%) por lo que, a priori, el proyecto de inversión planteado es interesante de realizar.

En conclusión, el proyecto propuesto sería rentable. Las tablas de los valores empleados para el cálculo del VAN y del TIR se recogen en el Anexo A.4.

A continuación, se presentan los gráficos asociados con el estudio de la viabilidad del proyecto. En el primero de ellos se muestra el flujo de caja acumulado del proyecto, donde se puede observar que el capital total invertido se recupera en el año 4. La tendencia del flujo cambia en este año debido al crecimiento de ventas y servicios y la disminución de los gastos, tales como intereses o depreciación. El flujo de caja neto representa la diferencia anual entre los beneficios y gastos en efectivo, pero no toma en cuenta el valor del dinero a lo largo del tiempo ni el resultado neto obtenido en el año anterior. Este es un claro indicador de que el proyecto genera beneficios (no deudas) anualmente. A final del ejercicio (20 años), los ingresos acumulados en el proyecto ascienden a 24 M€.

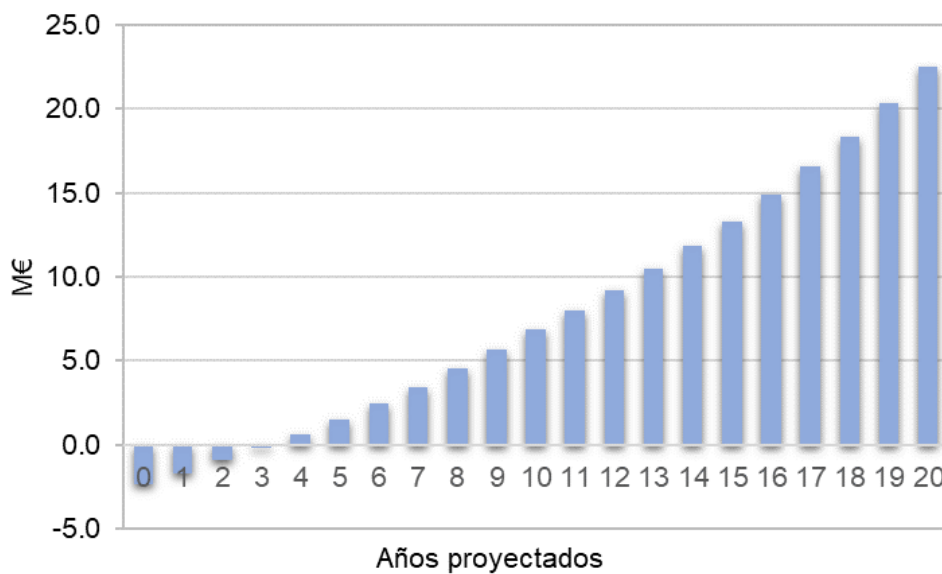


Figura 7.7. Flujo de caja acumulado del proyecto.

El siguiente gráfico muestra la evolución del Valor Actual Neto (VAN). El VAN es el indicador económico más preciso del proyecto, debido a que se tiene en cuenta el valor del dinero en cada momento. En este caso, el punto donde su valor cambia de signo es en el año 6, donde el proyecto comienza a ser rentable. Al final del proyecto se obtiene un valor de 1.5 M€.

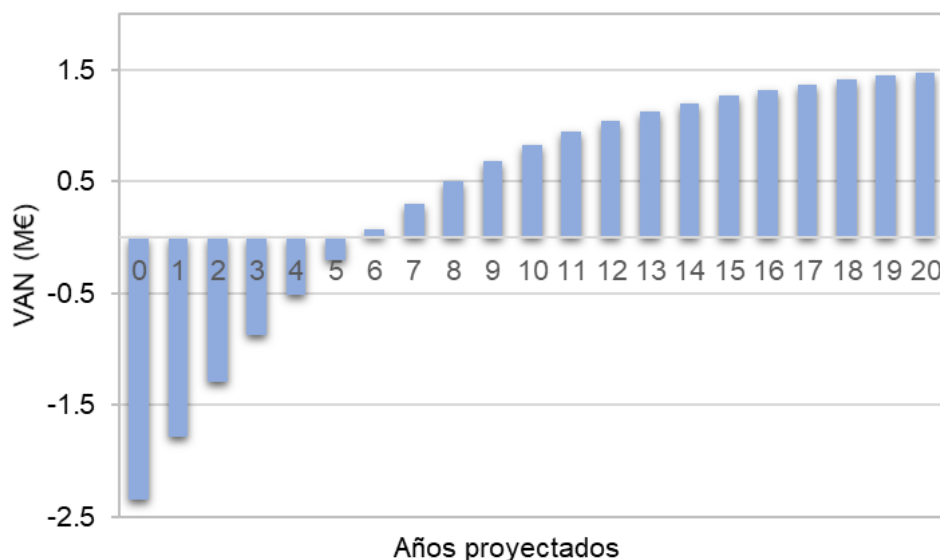


Figura 7.8. Período de retorno de la inversión.

El proyecto presentado para la construcción de una planta industrial de 5 ton/año en las condiciones indicadas, es un proyecto económicamente factible que generará beneficios a lo largo del tiempo programado. En el caso de realizar una inversión, hay que tener en cuenta que hasta el año 6 no se empezaría a generar beneficios reales.

Al llevar a cabo cualquier análisis económico proyectado a futuro, siempre existen incertidumbres asociadas a las variables que se estudian. Es esta falta de certeza lo que hace que tomar decisiones sea difícil. Con el objeto de facilitarlo, se ha realizado un análisis de sensibilidad para conocer las variables que más afectan y cuáles tienen menor incidencia sobre el resultado económico final.

7.2.6. Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad permite medir cuán sensible es la evaluación realizada a variaciones en uno o más parámetros decisorios.

En este estudio los parámetros más inciertos son el margen de beneficios, los costes asociados a la producción y la inversión. Por ello es importante determinar la sensibilidad del Valor Actual Neto en diferentes escenarios.

La Tabla 7.12 muestra la evolución del VAN en función de la tasa de descuento asociada al proyecto (TIR) y en función de los márgenes de beneficios sobre los costes de producción.

Tabla 7.12. Influencia de la tasa de descuento y el margen de beneficio de ventas sobre el VAN.

VAN (M€)		Tasa de descuento						
		5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%
Margen de beneficio sobre costes de producción	0%	2.56	0.23	-0.89	-1.48	-1.81	-2.00	-2.11
	10%	5.26	2.08	0.46	-0.42	-0.95	-1.28	-1.49
	20%	7.96	3.93	1.82	0.63	-0.09	-0.56	-0.88
	30%	10.66	5.77	3.18	1.69	0.77	0.16	-0.26
	40%	13.37	7.62	4.54	2.74	1.63	0.88	0.36
	50%	16.07	9.47	5.89	3.80	2.48	1.60	0.98
	60%	18.77	11.31	7.25	4.86	3.34	2.32	1.60
	70%	21.48	13.16	8.61	5.91	4.20	3.04	2.22

De la Tabla 7.12 se extraen dos conclusiones: el proyecto no es rentable (VAN negativo) cuando la tasa de descuento exigida al proyecto se encuentra entre el 25-35% y el margen de beneficios sobre los costes de producción es de un 20% o inferior. Por otro lado, en caso de no establecer un margen de beneficio sobre los costes de producción, cuando la tasa de descuento es baja, el proyecto sería rentable siempre y cuando se dispusiera de una inversión externa y/o la planta industrial se destinará a servicios externos.

Por otro lado, en la Tabla 7.13, se muestra como varía la rentabilidad del proyecto con la variación de los costes de producción y del margen de beneficio.

Tabla 7.13. Influencia de los costes de producción y el margen de beneficio de ventas sobre el VAN.

VAN (M€)		Margen de beneficio sobre costes de producción					
		0%	10%	20%	30%	40%	50%
Variación del coste total de producción	-30%	-1.73	-1.09	-0.46	0.18	0.82	1.45
	-20%	-1.73	-1.00	-0.27	0.45	1.18	1.91
	-10%	-1.73	-0.91	-0.09	0.73	1.54	2.36
	0%	-1.73	-0.82	0.09	1.00	1.91	2.82
	10%	-1.73	-0.73	0.27	1.27	2.27	3.27
	20%	-1.73	-0.64	0.45	1.54	2.63	3.72
	30%	-1.73	-0.55	0.63	1.82	3.00	4.18

El VAN se ve afectado principalmente por el coste de producción. Sin embargo, los beneficios adquiridos se obtienen como resultado de aplicar un porcentaje sobre este coste, por lo que si los costes aumentan también lo harán los beneficios esperados. A pesar de esto, existe un margen de beneficios mínimo a partir del cual el VAN comienza a ser positivo: 20%. Por tanto, para que el proyecto sea viable es necesario para

cualquier escenario que el precio de venta del producto sea más de un 20% superior a los costes del proceso.

Por último, se ha reflejado la evolución del valor actual neto en función de la inversión realizada para construir la planta industrial de 5 ton/año (Figura 7.9).

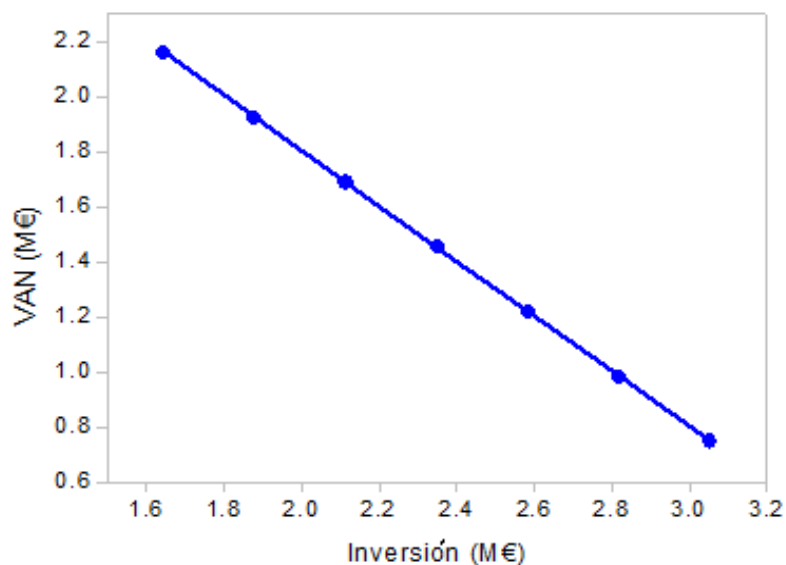


Figura 7.9. VAN dependiendo de la inversión realizada.

La inversión inicial establecida puede sufrir desviaciones por causas tan diversas como estudios geológicos negativos del terreno, aumento de la demanda de acero, aluminio y otros materiales que encarezcan las partidas de equipos, etc. Este parámetro como puede observarse en la Figura 7.9, tiene una gran influencia en la viabilidad del proyecto. A medida que aumenta la inversión realizada es necesario destinar una mayor cantidad de los ingresos recibidos a recuperarla, reduciendo el margen de beneficios obtenido.

Aunque todo el estudio económico está basado en estimaciones, los resultados permiten dar una idea de los rangos de magnitud en los que la producción a gran escala puede moverse. Con las asunciones realizadas, puede concluirse que el proyecto, a pesar del elevado coste unitario del producto es viable. Si bien, una vez que se haya optimizado la producción a escala piloto y se determinen y optimicen las variables de síntesis, se realizará un estudio de viabilidad mucho más exhaustivo.

7.3. Conclusiones

Los costes de producción se han dividido en costes fijos y variables, sin embargo, es más preciso realizar la siguiente clasificación: costes directos, costes indirectos (costes fijos + costes generales) y gastos generales. Estas categorías también se subdividen en diferentes conceptos tales como: materias primas, mano de obra, seguros, etc., que constituyen los gastos operativos totales. Los diferentes factores, en los que se divide el coste de producción, se han aplicado en el estudio de la viabilidad del proyecto.

Por otro lado, se ha estimado la inversión que sería preciso realizar para llevar a cabo la construcción de una planta industrial de 5 ton/año. Para la construcción de esta planta industrial serían necesario realizar una inversión de 2.2 M€. Utilizando diferentes métodos de estimación, la inversión de capital fijo se ha determinado en 1.9 M€ y se ha obtenido una idea del orden de su magnitud. Además, también ha sido posible estimar cómo se dividirá esta inversión cuando se construya una planta, siendo los equipos una de las partidas donde más dinero va destinado.

Tanto el cálculo de los costes de producción como de la inversión de capital permiten determinar el atractivo financiero de un proyecto y sus parámetros de rentabilidad clave (pronostican si el proyecto es factible, económicamente hablando.) tales como: valor actual neto (VAN) y la tasa interna de retorno (TIR).

Los cálculos realizados para determinar lo expuesto se dividieron en dos partes:

a) Costes de producción 100 kg/año: el coste de producción actual de la planta piloto obtenido de la fecha real de operación se comparó (como porcentaje) con una escala real que demuestra las diferencias existentes en términos de instalaciones físicas y estructura humana. Los costes de las partidas que más se desvían de los valores bibliográficos son las materias primas y los costes asociados a la supervisión de la planta. Estas variaciones se deben fundamentalmente a la diferencia del volumen de producción entre la planta piloto y las plantas industriales.

b) Estimación a gran escala de 5 toneladas/año: a partir de los datos obtenidos a escala piloto y los métodos bibliográficos descritos en el documento, se determinó la inversión para construir una instalación a gran escala, 2.2 M€. Los costes de producción y el análisis financiero también se calcularon, lo que determinó que la instalación de 5 toneladas por año es técnica y económicamente factible a partir del año 6.

c) Análisis de sensibilidad: con el fin de visualizar qué variables tenían un mayor efecto sobre el resultado del análisis, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad. De los

parámetros estudiados se dedujo que el más influyente es la inversión, puesto que repercute en el tiempo de retorno, y por tanto, en la generación de beneficios.

Capítulo 8

Conclusiones

Capítulo 8

Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha llevado a cabo el estudio del escalado de la preparación de nanomateriales a escala planta piloto basados en una base carbonosa (grafeno) y óxidos metálicos (ZnO , MnO_2 , Mn_3O_4) con aplicaciones electroquímicas, en concreto para ser empleados como material activo en supercondensadores.

La premisa de la que parte este estudio es que, controlando las condiciones de los procesos de preparación de los nanomateriales a escala de laboratorio, y replicándolos en una planta piloto, los productos obtenidos en ésta mantendrán las características de calidad deseadas. En el presente trabajo, se ha conseguido el objetivo propuesto, además las operaciones en la planta piloto han dado pie a optimizar los recursos necesarios para ello.

A continuación, se exponen las principales conclusiones de los diferentes capítulos en los que se compone este trabajo:

8.1. Materias primas

Los diferentes grafenos analizados pueden ser empleados como soportes de los nanomateriales híbridos, objetivo de este trabajo, para depositar sobre ellos nanopartículas de un óxido metálico y, como tendencia general, aumentar su capacidad específica como material de electrodo

De todos los materiales carbonosos estudiados, se ha comprobado que el óxido de grafeno reducido permite obtener los valores más altos de capacitancia como material de electrodo, pero presenta una baja retención de esta magnitud debido a la presencia de grupos oxigenados. Este material tiene una gran pérdida de capacitancia en los primeros ciclos, donde los grupos funcionales responsables de la misma son eliminados. Por el contrario, el grafeno (G) de GrapheneTech, GP-500 es el más estable con una capacitancia intermedia.

Los óxidos metálicos comerciales analizados presentan valores muy bajos de capacitancia electroquímica debido tanto a sus propiedades morfológicas como a su naturaleza cristalina.

8.2. Síntesis a escala de laboratorio

Mediante reacciones redox de precursores de Mn se prepararon diferentes nanomateriales híbridos formados por grafeno/ α - MnO_2 . La capacitancia específica de los nanomateriales obtenidos presentó una dependencia directa de la proporción de óxido metálico presente en el nanomaterial y del electrolito empleado en las mediciones electroquímicas. Los productos formados por una proporción 50:50 fueron los que mostraron la mayor capacitancia específica en el electrolito KOH, alcanzando un valor de 299 F/g. Sin embargo, durante las síntesis, los rendimientos hacia el producto deseado fueron bajos, generando subproductos residuales cuya eliminación encarecía la síntesis.

Para las síntesis de nanomateriales empleando disolventes eutécticos profundos (DES), se seleccionaron los disolventes cloruro de colina:glicerol:agua, en proporción molar 1:2:1, y cloruro de colina:ácido malónico, en proporción molar 1:1, para sintetizar los nanomateriales G/ MnO_2 , G/ ZnO y G/ Mn_3O_4 . Para el primer disolvente se determinó que, las condiciones de operación no tuvieron efecto sobre las propiedades de los óxidos metálicos, conduciendo a un bajo control sobre la morfología y las fases cristalinas de los nanomateriales, repercutiendo en el rendimiento electroquímico de los nanomateriales. A su vez, el disolvente formado por cloruro de colina:ácido malónico disolvió completamente los óxidos, los cuales no precipitaron sobre el grafeno empleado como soporte.

Durante el trabajo experimental de la presente memoria se desarrolló un nuevo método de síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos sobre bases carbonosas, basado en la solubilización de los óxidos metálicos mediante la formación de quelatos y su posterior precipitación mediante la adición de una disolución básica de NaOH. Mediante el proceso se sintetizaron rGO/ ZnO y G/ δ - MnO_2 o G/ Mn_3O_4 (MnO_x). Los parámetros más importantes a tener en cuenta durante las preparaciones fueron: la molaridad de la disolución de NaOH empleada durante la etapa de precipitación, la velocidad de adición de la misma y el pH final del proceso.

a) Los nanomateriales híbridos de ZnO preparados por esta síntesis exhibieron bajas propiedades electroquímicas (45-55 F/g) independientemente de las variables

mencionadas anteriormente. A pesar de ello, si hubo un marcado efecto sobre la morfología del óxido: cuando se adicionaron bajas concentraciones de NaOH, las nanopartículas de ZnO presentaron formas esféricas, mientras que, cuando la molaridad fue más elevada, las partículas se agregaron en estructuras tipo flor. Este efecto observado con la variación de la concentración no fue tan marcado cuando se llevó a cabo un cambio en la velocidad de adición.

b) En cuanto a los materiales de G/MnO_x, la concentración de la base empleada para favorecer la precipitación de las nanopartículas y su velocidad de adición condicionó las propiedades de los materiales formados por óxidos de manganeso. En general, a bajas molaridades se obtuvo δ-MnO₂ y a altas Mn₃O₄. La capacitancia más alta se obtuvo para las muestras de G/δ-MnO₂ llegando hasta un valor de 438 F/g, atribuyéndose la mayor parte de la contribución al óxido metálico. Según se aumentó la molaridad del NaOH y, por tanto, se alteró la naturaleza cristalina del óxido, los valores de capacitancia de los nanomateriales fueron disminuyendo, pero aumentando su capacidad de retención de la capacitancia.

El rendimiento de estos materiales como supercondensadores se estudió para 500 ciclos de carga y descarga. Los nanomateriales que presentaron las mayores retenciones fueron aquellos que se sintetizaron con altas concentraciones de NaOH. A su vez, los nanomateriales híbridos mostraron una mejor ciclabilidad que los óxidos metálicos sin grafeno sintetizados en las mismas condiciones.

Los nanomateriales que fueron preparados mediante el uso de un baño de sonicación durante la etapa de precipitación no mostraron diferencias con respecto a los obtenidos en presencia de agitación mecánica.

8.3. Estudio del escalado de nanomateriales en planta piloto

Previo al escalado del proceso se estudió el efecto de un aporte de sonicación directa al medio de síntesis durante la etapa de precipitación, además de un cambio en las proporciones de disolvente. Los resultados mostraron en el primer caso, que la sonicación sólo tenía un marcado efecto sobre el tamaño de las nanopartículas, pero las características electroquímicas y la naturaleza de los óxidos depositados sobre el grafeno apenas variaban con respecto a la síntesis en presencia de agitación mecánica.

Un cambio en las proporciones de disolvente permitió obtener nanopartículas de MnO_x con propiedades similares a las observadas en el laboratorio siempre y cuando

se mantuviera el pH entre 10 y 13 y se controlara la velocidad de adición de la base, reduciendo así los volúmenes de NaOH necesarios en la etapa de precipitación y los residuos del proceso.

Durante el escalado del proceso se estudiaron las etapas de solubilización, dispersión y precipitación.

La solubilización de los óxidos metálicos en el disolvente formado por ácido malónico:agua (1:60) se llevó a cabo mediante sonicación. Durante esta etapa se estudiaron diferentes potencias de ultrasonidos y diferentes temperaturas en el proceso. Se determinó que la temperatura es el factor que más acelera el proceso, mientras que la energía de sonicación se mostró como un factor poco relevante.

El análisis de la etapa de dispersión se realizó empleando el equipo de sonicación industrial de la planta piloto con una mezcla de grafeno en agua sobre la que se aplicaron diferentes potencias de sonicación. Sin embargo, se observó que las condiciones de sonicación no afectaron a las propiedades macroscópicas del material.

Con el fin de optimizar la etapa de precipitación de las nanopartículas de óxidos metálicos sobre el grafeno, se prepararon nanomateriales en la planta piloto. Las propiedades que se estudiaron fueron: la molaridad de la NaOH adicionada como antisolvente, su velocidad de adición y la energía aportada al sistema (sólo agitación o ultrasonidos). Los productos preparados presentaron todos la misma naturaleza cristalina y pocas diferencias en el comportamiento electroquímico, en comparación con los nanomateriales homólogos preparados a escala de laboratorio. Las fases cristalinas de los óxidos de manganeso preparados fueron δ -MnO₂/Mn₃O₄. Aunque se consiguió obtener materiales muy similares a los obtenidos a escala de laboratorio, cuando se emplea una adición rápida de la disolución de NaOH, en las condiciones experimentales de la planta piloto no se obtuvo un material únicamente formado por G/ δ -MnO₂.

Sin embargo, los resultados obtenidos indican que existe un margen de mejora. Mediante la disminución y control más preciso de la velocidad de adición de la NaOH empleada como disolvente en las síntesis, podría reducirse o incluso eliminarse la proporción de Mn₃O₄ presente en las muestras.

Por otro lado, se descartó el uso de ultrasonidos para las etapas de solubilización y precipitación puesto que no tuvo grandes efectos sobre las propiedades electroquímicas del producto final.

Los ensayos preliminares realizados en el reactor de 100 L no dieron los resultados esperados debido a que el tiempo de sonicación no fue suficiente para ello, y la velocidad de la disolución de NaOH añadida no fue lo suficientemente baja.

Con el fin de solventar los problemas identificados durante las pruebas iniciales de la planta piloto se proponen las siguientes mejoras: adicionar un sistema de intercambio de calor al tanque pre-mezclador, instalación de bombas auxiliares que permitan aportar menores caudales y revisar los materiales de las tuberías y conexiones entre tanques.

8.4. Viabilidad económica

En el análisis de la viabilidad económica del proyecto se calcularon en primer lugar los costes de producción unitarios de la planta piloto para una producción estimada de 100 kg/año: el coste de producción actual de la planta piloto obtenido (5,800 €/kg) se comparó (como porcentaje) con una escala real que demuestra las diferencias existentes en términos de instalaciones físicas y recursos humanos.

Posteriormente, se realizó la estimación y el análisis de rentabilidad para instalar una planta industrial con una capacidad de producción de 5 toneladas/año. Se estimó una inversión inicial de 1.9 M€ con un coste aproximado de producción de 2.1 M€. Posteriormente, se calculó el coste unitario con motivo de establecer un precio de venta, el cual se determinó en 572 €/kg.

A partir de estos valores, y empleando los datos obtenidos a escala piloto, así como los métodos bibliográficos descritos en el documento. Al final del periodo evaluado (20 años), se estudió la viabilidad económica del proyecto. La inversión se recupera en el año 6.

El parámetro empleado para ello fue el VAN. Al final del año 20 su valor fue positivo, indicando la rentabilidad de la planta industrial.

Bibliografía

Bibliografía

- (1) Larraza Álvarez, Í. Desarrollo de nuevas estrategias para la preparación de nanocomposites con propiedades antimicrobianas. Ph.D. Thesis, 2014.
- (2) Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI - csic.es http://www.csic.es/buscar?p_p_state=maximized&p_p_lifecycle=1&_contentviewerservice_WAR_alfresco_packportlet_struts_action=%2Fcontentviewer%2Fview&p_p_id=contentviewerservice_WAR_alfresco_packportlet&_contentviewerservice_WAR_alfresco_packportlet_nodeRef=workspace%3A%2F%2FSpacesStore%2F68d13c42-bf2a-4dae-bd84-0d876c0d108d&p_p_mode=view&contentType=article (accessed Apr 4, 2018).
- (3) Nanotecnología: El impacto de la tecnología en miniatura <http://revista.consumer.es/web/es/20041101/medioambiente/69305.php> (accessed Apr 4, 2018).
- (4) Graphene in Batteries and Supercapacitors. <https://futuremarketsinc.com/>, 2017.
- (5) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490* (7419), 192–200.
- (6) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669.
- (7) Wu, Z.-S.; Zhou, G.; Yin, L.-C.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M. Graphene/Metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage. *Nano Energy* **2012**, *1* (1), 107–131.
- (8) Seara Martínez, M.; García Gómez, A.; Larraza Álvarez, Í.; Peña Martín, E.; Blanco López, V.; Ruíz Martínez-Alcocer, S. Método de Obtención de Nanomateriales Compuestos de Material Carbonáceo y Óxidos Metálicos.
- (9) IFST. Nanotechnology <https://www.ifst.org/knowledge-centre/information-statements/nanotechnology> (accessed Jan 16, 2018).
- (10) Cao, G.; Wang, Y. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*; World Scientific, 2011.
- (11) Funes, D. 1.1. Nanotechnology. Introduction <http://www.davidfunesbiomed.eu/2015/06/nanotechnology-introduction.html> (accessed Feb 2, 2018).
- (12) Huaizhi, Z.; Yuantao, N. Techniques Used for the Preparation and Application of Gold Powder in Ancient China. *Gold Bull.* **2000**, *33* (3), 103–105.
- (13) Faraday, M. X. The Bakerian Lecture. —Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, *147*, 145–181.
- (14) Tavakoli, A.; Sohrabi, M.; Kargari, A. A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds. *Chem. Pap.* **2007**, *61* (3), 151–170.
- (15) Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 583–592.

- (16) Jun, Y.; Jang, J.; Cheon, J. Magnetic Nanoparticle Assisted Molecular MR Imaging. *Adv. Exp. Med. Biol.* **2007**, 620, 85–106.
- (17) Cornejo, L. Propiedades de las nano partículas <http://nuevastecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/> (accessed Feb 14, 2018).
- (18) Alagarasi, A. *Chapter - Introduction to Nanomaterials*; 2011.
- (19) Ozin, G. A.; Arsenault, A.; Cademartiri, L. *Nanochemistry*, 2nd ed.; RSC, 2008.
- (20) Rao, C. N. R.; Govindaraj, A. *Nanotubes and Nanowires*; RSC, 2011.
- (21) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, 354 (6348), 56–58.
- (22) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, 490 (7419), 192–200.
- (23) Gusev Alexander I. Nanostructured material <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371> (accessed Feb 2, 2018).
- (24) Nanotechnology Products Database (NPD) <http://product.statnano.com/> (accessed Feb 11, 2018).
- (25) The Royal Society. *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties*; 2004.
- (26) Nanopartículas en cremas solares | Nanotecnología <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2012/03/02/nanoparticulas-en-cremas-solares/> (accessed Feb 3, 2018).
- (27) País, E. E. Dockers, Nike y Ralph Lauren aplican la nanotecnología en su ropa. *El País*. Madrid July 8, 2004.
- (28) Worldwide Carbon Black Market Over 12 Million Metric Tons by 2015. *Carbon Black Sales*, 2013.
- (29) Shelley, T. *Nanotecnología: nuevas promesas nuevos peligros*; Editorial El Viejo Topo, 2006.
- (30) CDTI. Nanotecnología Canadá https://www.cdti.es/recursos/doc/Programas/Cooperacion_internacional/Eureka/Paises/Canada/42283_6116112015104916.pdf (accessed Feb 11, 2018).
- (31) Alberta Advanced Education and Technology. Alberta Nanotechnology Strategy http://advancededucation.alberta.ca/media/144449/nanotechnology_strategy_complete2.pdf (accessed Feb 13, 2018).
- (32) Yu, G.; Xie, X.; Pan, L.; Bao, Z.; Cui, Y. Hybrid Nanostructured Materials for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Nano Energy* **2013**, 2 (2), 213–234.
- (33) Linden, D.; Reddy, T. *Handbook of Batteries*; McGraw Hill Professional, 2001.
- (34) Yuasa Batteries - <http://www.yuasabatteries.com/batteries.php> (accessed Feb 5, 2018).
- (35) Exide <https://www.exide.com/> (accessed Feb 5, 2018).

- (36) Divya, K. C.; Østergaard, J. Battery Energy Storage Technology for Power Systems—An Overview. *Electr. Power Syst. Res.* **2009**, 79 (4), 511–520.
- (37) Floyd, T. L.; Buchla, D. *Electronics Fundamentals: Circuits, Devices & Applications*, 8th ed.; Prentice Hall Press: Upper Saddle River, NJ, USA, 2009.
- (38) Nippon Chemi-Con Corporation <http://www.chemi-con.co.jp/e/> (accessed Feb 8, 2018).
- (39) Condensadores | Farnell ES <http://es.farnell.com/c/componentes-pasivos/condensadores> (accessed Feb 8, 2018).
- (40) Ultracondensateurs Maxwell Technologies | Sources d'énergie alternatives et écologiques | Technologie microélectronique | Condensateurs de haute tension | Fournisseur d'ultracondensateurs <http://www.maxwell.com/languages/spanish/default.aspx> (accessed Feb 8, 2018).
- (41) Dietsche, K.-H. *Manual de la técnica del automóvil*; Reverte, 2005.
- (42) Fuel Cell Structure | Toshiba Fuel Cell Power Systems Corporation <https://www.toshiba.co.jp/product/fc/english/products/structure.htm> (accessed Feb 8, 2018).
- (43) Specification | Toshiba Fuel Cell Power Systems Corporation <https://www.toshiba.co.jp/product/fc/english/products/specification.htm> (accessed Feb 8, 2018).
- (44) Maxwell Technologies | Associations And Memberships http://www.maxwell.com/about_us/associations-memberships (accessed Feb 5, 2018).
- (45) Frackowiak, E. In *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*; 2013; pp 207–237.
- (46) Wilson, R. How to design a supercapacitor charger with balancing <https://www.electronicsworld.com/news/products/analogue-linear-mixed-signal-ics/design-supercapacitor-charger-balancing-2014-08/> (accessed Feb 14, 2018).
- (47) Rolison, D. R.; Nazar, L. F. Electrochemical Energy Storage to Power the 21st Century. *MRS Bull.* **2011**, 36 (7), 486–493.
- (48) Burke, A. Ultracapacitors: Why, How, and Where Is the Technology. *J. Power Sources* **2000**, 91 (1), 37–50.
- (49) Aneke, M.; Wang, M. Energy Storage Technologies and Real Life Applications – A State of the Art Review. *Appl. Energy* **2016**, 179, 350–377.
- (50) Secondary (Rechargeable) Batteries – Battery University http://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries (accessed Feb 8, 2018).
- (51) Carnegie, R.; Gotham, D.; Nderitu, D.; Preckel, P. V. Utility Scale Energy Storage Systems. *State Util. Forecast. Group Purdue Univ.* **2013**, 1.
- (52) Aneke, M.; Wang, M. Energy Storage Technologies and Real Life Applications – A State of the Art Review. *Appl. Energy* **2016**, 179, 350–377.

- (53) Zubietta, L.; Bonert, R. Characterization of Double-Layer Capacitors for Power Electronics Applications. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **2000**, 36 (1), 199–205.
- (54) Binduhewa, P. J.; Renfrew, A. C.; Barnes, M. Ultracapacitor Energy Storage for MicroGrid Micro-Generation. In *2008 4th IET Conference on Power Electronics, Machines and Drives*; 2008; pp 270–274.
- (55) Ultracapacitor and the Ultracapacitor Battery. *Basic Electronics Tutorials*, 2015.
- (56) Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (2), 797–828.
- (57) Thompson, T.; Yu, S.; Williams, L.; Schmidt, R. D.; Garcia-Mendez, R.; Wolfenstine, J.; Allen, J. L.; Kioupakis, E.; Siegel, D. J.; Sakamoto, J. Electrochemical Window of the Li-Ion Solid Electrolyte Li₇La₃Zr₂O₁₂. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (2), 462–468.
- (58) Brandt, A.; Pohlmann, S.; Varzi, A.; Balducci, A.; Passerini, S. Ionic Liquids in Supercapacitors. *MRS Bull.* **2013**, 38 (7), 554–559.
- (59) Tian, Y.; Shi, T.; D. Richards, W.; Li, J.; Chul Kim, J.; Bo, S.-H.; Ceder, G. Compatibility Issues between Electrodes and Electrolytes in Solid-State Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2017**, 10 (5), 1150–1166.
- (60) Pope, M. A.; Korkut, S.; Punckt, C.; Aksay, I. A. Supercapacitor Electrodes Produced through Evaporative Consolidation of Graphene Oxide-Water-Ionic Liquid Gels. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, A1653–A1660.
- (61) Shi, F.; Li, L.; Wang, X.; Gu, C.; Tu, J. Metal Oxide/Hydroxide-Based Materials for Supercapacitors. *RSC Adv.* **2014**, 4 (79), 41910–41921.
- (62) Hall, P. J.; Mirzaeian, M.; Fletcher, S. I.; Sillars, F. B.; Rennie, A. J. R.; Shitta-Bey, G. O.; Wilson, G.; Cruden, A.; Carter, R. Energy Storage in Electrochemical Capacitors: Designing Functional Materials to Improve Performance. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3 (9), 1238–1251.
- (63) Beguin, F.; Raymundo-Piñero, E.; Frackowiak, E. Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *Chapter 8 Electr. Double-Layer Capacit. Pseudocapacitors* **2009**, 329–375.
- (64) Ghosh, M.; Biswas, K.; Sundaresan, A.; Rao, C. N. R. MnO and NiO Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (1), 106–111.
- (65) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* **2008**, 7 (11), 845–854.
- (66) Naoi, K.; Morita, M. Advanced Polymers as Active Materials and Electrolytes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Capacitor Systems. *Electrochem. Soc. Interface* **2008**, 45.
- (67) Ryu, K. S.; Jeong, S. K.; Joo, J.; Kim, K. M. Polyaniline Doped with Dimethyl Sulfate as a Nucleophilic Dopant and Its Electrochemical Properties as an Electrode in a Lithium Secondary Battery and a Redox Supercapacitor. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111 (4), 731–739.
- (68) Clemente, A.; Panero, S.; Spila, E.; Scrosati, B. Solid-State, Polymer-Based, Redox Capacitors. *Solid State Ion.* **1996**, 85 (1), 273–277.

- (69) Laforgue, A.; Simon, P.; Sarrazin, C.; Fauvarque, J.-F. Polythiophene-Based Supercapacitors. *J. Power Sources* **1999**, *80* (1), 142–148.
- (70) Yu, A.; Chabot, V.; Zhang, J. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*; CRC Press, 2013.
- (71) Chen, T.; Dai, L. Carbon Nanomaterials for High-Performance Supercapacitors. *Mater. Today* **2013**, *16* (7), 272–280.
- (72) Feng, X. *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*; John Wiley & Sons, 2015.
- (73) Jesus de La Fuente. Graphene Applications & Uses <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties> (accessed Jun 18, 2018).
- (74) *Introduction to carbon technologies*; Marsh, H., Heintz, E. A., Rodríguez-Reinoso, F., Eds.; Publicaciones de la Universidad de Alicante; Universidad de Alicante: Alicante, 1997.
- (75) Sebastián, D.; Ruiz, A. G.; Suelves, I.; Moliner, R.; Lázaro, M. J. On the Importance of the Structure in the Electrical Conductivity of Fishbone Carbon Nanofibers. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48* (4), 1423–1435.
- (76) Tiwari, A.; Uzun, L. *Advanced Functional Materials*; John Wiley & Sons, 2015.
- (77) Graphite (C) - Classifications, Properties and Applications of Graphite <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630> (accessed Jun 19, 2018).
- (78) Heidari, S.; Heidari, S. A Theoretical and Experimental Investigation of Proton Transport between the Electrolyte in a Reversible Fuel Cell and a Carbon-Based Hydrogen Storage. **2017**.
- (79) Leon-Reyes, A.; Epifani, M.; Chávez-Capilla, T.; Palma, J.; Diaz, R. Analysis of the Different Mechanisms of Electrochemical Energy Storage in Magnetite Nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 3837–3845.
- (80) Jow, T. R.; Zheng, J. P. Electrochemical Capacitors Using Hydrous Ruthenium Oxide and Hydrogen Inserted Ruthenium Oxide. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (1), 49–52.
- (81) Pico, F.; Ibañez, J.; Lillo-Rodenas, M. A.; Linares-Solano, A.; Rojas, R. M.; Amarilla, J. M.; Rojo, J. M. Understanding RuO₂·xH₂O/Carbon Nanofibre Composites as Supercapacitor Electrodes. *J. Power Sources* **2008**, *176* (1), 417–425.
- (82) Chang, J.-K.; Lee, M.-T.; Tsai, W.-T. In Situ Mn K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Anodically Deposited Manganese Oxide with Relevance to Supercapacitor Applications. *J. Power Sources* **2007**, *166* (2), 590–594.
- (83) Wu, Z.-S.; Zhou, G.; Yin, L.-C.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M. Graphene/Metal Oxide Composite Electrode Materials for Energy Storage. *Nano Energy* **2012**, *1* (1), 107–131.
- (84) Hu, C.; Lu, T.; Chen, F.; Zhang, R. A Brief Review of Graphene–Metal Oxide Composites Synthesis and Applications in Photocatalysis. *J. Chin. Adv. Mater. Soc.* **2013**, *1* (1), 21–39.
- (85) Wachs, I. E. *Characterization of Catalytic Materials*; Momentum Press, 2010.

- (86) Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. The Role of Graphene for Electrochemical Energy Storage. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (3), 271–279.
- (87) Nguyen, K. T.; Zhao, Y. Integrated Graphene/Nanoparticle Hybrids for Biological and Electronic Applications. *Nanoscale* **2014**, *6* (12), 6245–6266.
- (88) K.sadhana; Shinde, R.; Ramana murthy, S. Synthesis of Nanocrystalline Yig Using Microwave-Hydrothermal Method Synthesis of Nanocrystalline Yig Using Microwave-Hydrothermal Method. *Int. J. Mod. Phys. B* **2012**, *23*.
- (89) Feng, X.; Zhou, J.; Wang, L.; Li, Y.; Huang, Z.; Chen, S.; Ma, Y.; Wang, L.; Yan, X. Synthesis of Shape-Controlled NiO–Graphene Nanocomposites with Enhanced Supercapacitive Properties. *New J. Chem.* **2015**, *39* (5), 4026–4034.
- (90) Thota, S.; Prasad, B.; Kumar, J. Formation and Magnetic Behaviour of Manganese Oxide Nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *167* (3), 153–160.
- (91) Landau, M. V. Sol-Gel Processing. In *Synthesis of Solid Catalysts*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009; pp 83–109.
- (92) Dam, D. T.; Wang, X.; Lee, J.-M. Graphene/NiO Nanowires: Controllable One-Pot Synthesis and Enhanced Pseudocapacitive Behavior. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (11), 8246–8256.
- (93) Margulis, M. A. Sonoluminescence and Sonochemical Reactions in Cavitation Fields. A Review. *Ultrasonics* **1985**, *23* (4), 157–169.
- (94) F.R.S, L. R. O. M. VIII. On the Pressure Developed in a Liquid during the Collapse of a Spherical Cavity. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1917**, *34* (200), 94–98.
- (95) GIDOLQUIM (Universidad de Barcelona). Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (TALQ) <http://www.ub.edu/talq/es/node/252> (accessed Feb 6, 2018).
- (96) Zhang, D.; Fu, H.; Shi, L.; Pan, C.; Li, Q.; Chu, Y.; Yu, W. Synthesis of CeO₂ Nanorods via Ultrasonication Assisted by Polyethylene Glycol. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (7), 2446–2451.
- (97) Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. Synthesis of CoCrFeO₄ Nanoparticles Using Microemulsion Methods and Size-Dependent Studies of Their Magnetic Properties. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (9), 3817–3822.
- (98) Pérez, N.; Moya, C.; Tartaj, P.; Labarta, A.; Batlle, X. Aggregation State and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Controlled by an Optimized Silica Coating. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121* (4), 044304.
- (99) Zheng, L.; Zheng, H.; Deng, J. X.; Ying, Z. H.; Wu, J.; Zhou, J. J.; Qin, H. B. Synthesis of Single-Phase Nanocrystalline YIG by Co-Precipitation: The Influence of PH Value of Precursor Solution and Calcinating. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *311–313*, 1294–1299.
- (100) Patel, K.; Kapoor, S.; Dave, D. P.; Mukherjee, T. Synthesis of Nanosized Silver Colloids by Microwave Dielectric Heating. *J. Chem. Sci.* **2005**, *117* (1), 53–60.
- (101) Zhu, H.; Zhang, C.; Yin, Y. Rapid Synthesis of Copper Nanoparticles by Sodium Hypophosphite Reduction in Ethylene Glycol under Microwave Irradiation. *J. Cryst. Growth* **2004**, *270* (3), 722–728.

- (102) Yan, J.; Wei, T.; Qiao, W.; Shao, B.; Zhao, Q.; Zhang, L.; Fan, Z. Rapid Microwave-Assisted Synthesis of Graphene Nanosheet/Co₃O₄ Composite for Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (23), 6973–6978.
- (103) Hayyan, M.; Hashim, M. A.; Al-Saadi, M. A.; Hayyan, A.; AlNashef, I. M.; Mirghani, M. E. S. Assessment of Cytotoxicity and Toxicity for Phosphonium-Based Deep Eutectic Solvents. *Chemosphere* **2013**, *93* (2), 455–459.
- (104) Dong, J.-Y.; Hsu, Y.-J.; Wong, D. S.-H.; Lu, S.-Y. Growth of ZnO Nanostructures with Controllable Morphology Using a Facile Green Antisolvent Method. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (19), 8867–8872.
- (105) Billik, P.; Antal, P.; Gyepes, R. Product of Dissolution of V₂O₅ in the Choline Chloride–Urea Deep Eutectic Solvent. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *60*, 37–40.
- (106) Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (6), 3669–3712.
- (107) Goodfellow. Niquel-Espuma
http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4I.php?ewd_token=WaICgNoOye1I40QyUCvvTx3Nb9Owrf&n=KgBC4sApwS7xQWHdwHIKcagpAtuVjy (accessed Dec 18, 2017).
- (108) Asbury. Conductive Black
<http://www.asburystore.com/ProductDetails.asp?ProductCode=5303%2D1LBCAN> (accessed Dec 18, 2017).
- (109) ACROS Organics. Poly(tetrafluoroethylene)
<https://www.fishersci.com/shop/products/poly-tetrafluoroethylene-acros-organics-3/p-186522> (accessed Dec 18, 2017).
- (110) VWR. Potasio hidróxido <https://es.vwr.com/store/product/2376850/potasio-hidroxido-85-0-100-5-en-lentejas-ph-eur> (accessed Dec 18, 2017).
- (111) VWR. Sodio sulfato <https://es.vwr.com/store/product/782446/sodio-sulfato-anhidro-emsure-acis-iso-reag-ph-eur-para-analisis> (accessed Jan 3, 2018).
- (112) XG Sciences. Characterization of xGnP® Grade C Materials
<http://xgsciences.com/wp-content/uploads/2012/10/Characterization-of-Grade-C-xGnP-04-30-2012-2.pdf> (accessed Jan 8, 2018).
- (113) Graphene-Tech. GP500 High Quality Few Layer Graphene Nanoplatelets
http://www.graphene-tech.net/wp-content/uploads/2016/09/GP500_Technical_Data_Sheet_160824.pdf (accessed Dec 18, 2017).
- (114) Graphenea. Product Datasheet. Graphenea Reduced Graphene Oxide (rGO)
https://cdn.shopify.com/s/files/1/0191/2296/files/Graphenea_rGO_Datasheet_12_15_2017.pdf?4075482138102946369 (accessed Jan 3, 2018).
- (115) Sigma-Aldrich. Manganese(II,III) oxide
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/377473> (accessed Dec 18, 2017).
- (116) Strem Chemical, Inc. MANGANESE(II III) OXIDE-1000G
<https://www.fishersci.com/shop/products/manganese-ii-iii-oxide-1000g/5090114595> (accessed Jun 16, 2018).

- (117) Sigma-Aldrich. Zinc oxide
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/544906> (accessed Jan 3, 2018).
- (118) Chemical Point. Choline chloride
<https://s5.myesb.de/chemical/web/chemicalpoint.eu/ProductDetails.aspx?WPParams=50C9D4C6C5D2E6BDA5A98596AA97> (accessed Dec 18, 2017).
- (119) Letslab. Glycerin <http://www.letslab.co.uk/glycerin-25-lab> (accessed Dec 18, 2017).
- (120) Alfa Aesar. Malonic Acid <https://www.alfa.com/es/catalog/A11526/> (accessed Dec 18, 2017).
- (121) Letslab. Etanol <http://www.letslab.co.uk/etanol-148.lab> (accessed Dec 18, 2017).
- (122) VWR. Sodio hidróxido <https://es.vwr.com/store/product/781215/sodio-hidroxido-97-0-en-perlas-technical> (accessed Dec 18, 2017).
- (123) VWR. Potasio permanganato <https://es.vwr.com/store/product/779282/potasio-permanganato-99-0-100-5-analar-normapur-reag-ph-eur-para-analisis> (accessed Dec 18, 2017).
- (124) Alfa Aesar. Manganese(II) sulfate monohydrate
<https://www.alfa.com/es/catalog/A17615/> (accessed Dec 18, 2017).
- (125) VWR. Polietilenglicol dimetiléter 2000 para síntesis
<https://es.vwr.com/store/product/8621358/polietilenglicol-dimetileter-2000-para-sintesis> (accessed Jan 3, 2018).
- (126) MnO₂ <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/529664> (accessed Mar 8, 2018).
- (127) Wang, P.; Zhao, Y.-J.; Wen, L.-X.; Chen, J.-F.; Lei, Z.-G. Ultrasound–Microwave-Assisted Synthesis of MnO₂ Supercapacitor Electrode Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (52), 20116–20123.
- (128) Hadj-Kali, M. K.; Al-khidir, K. E.; Wazeer, I.; El-blidi, L.; Mulyono, S.; AlNashef, I. M. Application of Deep Eutectic Solvents and Their Individual Constituents as Surfactants for Enhanced Oil Recovery. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *487*, 221–231.
- (129) Abbott, A.; Capper, G.; Davies, D.; McKenzie, K.; U. Obi, S. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. *J Chem Eng Data* **2006**, *51*, 1280–1282.
- (130) Leong, W. S.; Nai, C. T.; Thong, J. T. L. What Does Annealing Do to Metal-Graphene Contacts? *Nano Lett.* **2014**, *14* (7), 3840–3847.
- (131) Cunningham, P. D.; Mcmanus, J. Soluble Metal Oxides and Metal Oxide Solutions. WO/2009/053486, May 1, 2009.
- (132) Fondos Campsa. Fondos baja presión. Fondos para depósitos y cisternas. Vizcaya/Bizkaia. País Vasco. <http://www.fondeyur.com/fondos-baja-presion.aspx> (accessed Mar 16, 2018).
- (133) NORSOK STANDARD. Design principles: Materials selection <http://www.standard.no/pagefiles/1174/m-dp-001r1.pdf> (accessed Mar 16, 2018).

- (134) Chemline plastics. chemical resistance guide https://www.finemech.com/tech_resources/chemical_resistance.pdf (accessed Mar 20, 2018).
- (135) API Standard 650 http://www.api.org/publications-standards-and-statistics/publications-updates/publication-updates/~link.aspx?_id=2C5262950E25473AA416F91B7F4DF1EE&_z=z (accessed Mar 20, 2018).
- (136) Volpe, W. Diseño y Calculo de Tanques de almacenamiento api 650 https://www.academia.edu/7447968/Diseno_y_Calculo_de_Tanques_de_almacenamiento_api_650 (accessed Mar 20, 2018).
- (137) McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P. *Operaciones unitarias en ingeniería química*; McGraw-Hill, 2002.
- (138) McCabe, W.; Smith, J.; Harriott, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*; McGraw-Hill Education, 2005.
- (139) XV. Transmisión de calor por convección: correlaciones para la convección forzada <https://lopezva.files.wordpress.com/2011/10/correlaciones-para-la-conveccion3b3n-forzada.pdf> (accessed Mar 17, 2018).
- (140) Ramiro Siuce Bonifacio. Diseño de Tolvas, 21:44:58 UTC.
- (141) Eficiencia de un motor eléctrico y los valores mas comunes. *Electrica Aplicada*, 2017.
- (142) Conductividad térmica <http://didactica.fisica.uson.mx/tablas/conductermica.htm> (accessed Mar 19, 2018).
- (143) Ripperger, S.; Gösele, W.; Alt, C. Filtration, 1. Fundamentals. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2009.
- (144) Sarasate, S.; Varela, S. Calidad del agua física: Turbidez <http://studylib.es/doc/713789/turbidez> (accessed Jan 3, 2018).
- (145) Lenntech. Turbidez <https://www.lenntech.es/turbidez.htm#%C2%BFQu%C3%A9%20es%20la%20turbidez?> (accessed Jan 2, 2018).
- (146) Fernández Ruiz, R. Fluorescencia de Rayos X Por Reflexión Total (TXRF): Una Gran Desconocida. *An. Real Soc. Esp. Quím.* ISSN 1575-3417 N° 1061 2010 Pags 05-12 **2010**.
- (147) Universidad Autónoma de Madrid. Fluorescencia de rayos X por Reflexión Total (TXRF) http://uam.es/ss/Satellite/es/1242668320046/1242666520307/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Fluorescencia_de_Rayos_X_por_Reflexion_Total_%28TXRF%29.htm (accessed Jan 3, 2018).
- (148) Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) http://uam.es/ss/Satellite/es/1242668320046/1242666520307/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Fluorescencia_de_Rayos_X_por_Reflexion_Total_%28TXRF%29.htm (accessed Aug 26, 2018).

- (149) Patnaik, P. *Dean's Analytical Chemistry Handbook*, Edición: 2.; McGraw-Hill Education: New York, 2004.
- (150) CSIC: ICP. Difracción de rayos X policristal: Fundamento de la técnica y aplicaciones
http://www.icp.csic.es/archivos/uapoyo/Castellano/Descripcion_tecnicas/Descripcion%20Rayos%20X.pdf (accessed Jan 2, 2018).
- (151) Kaplan, W. D.; Brandon, D. *Microstructural Characterization of Materials*, 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, 2008.
- (152) Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.; Kudo, T.; Honma, I. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* **2008**, 8 (8), 2277–2282.
- (153) Wu, Z.-S.; Ren, W.; Wen, L.; Gao, L.; Zhao, J.; Chen, Z.; Zhou, G.; Li, F.; Cheng, H.-M. Graphene Anchored with Co₃O₄ Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance. *ACS Nano* **2010**, 4 (6), 3187–3194.
- (154) CSIC: ICP. Microscopia <http://www.icp.csic.es/microscopia.php> (accessed Feb 18, 2018).
- (155) Centro Nacional de Microscopía Electrónica - JEOL JEM 1400 http://www.cnme.es/index.php?option=com_content&view=article&id=64&Itemid=190 (accessed Feb 18, 2018).
- (156) Patrick, J. W. *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*; London: Edward Arnold, 1995.
- (157) CSIC: Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Laboratorio de caracterización por adsorción de gases y vapores. Adsorción de gases y vapores <http://www.icmm.csic.es/es/divulgacion/posters/TEC-Adsorcion%20de%20gases.pdf> (accessed Jan 3, 2018).
- (158) Khopkar, S. M. *Basic Concepts of Analytical Chemistry*, 2nd ed.; New Age International: Nueva Delhi, 1998.
- (159) Zhu, Z. Effects of Various Binders on Supercapacitor Performances. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 8270–8279.
- (160) Yan, J.; Liu, J.; Fan, Z.; Wei, T.; Zhang, L. High-Performance Supercapacitor Electrodes Based on Highly Corrugated Graphene Sheets. *Carbon* **2012**, 50 (6), 2179–2188.
- (161) Khomenko, V.; Frackowiak, E.; Béguin, F. Determination of the Specific Capacitance of Conducting Polymer/Nanotubes Composite Electrodes Using Different Cell Configurations. *Electrochimica Acta* **2005**, 50 (12), 2499–2506.
- (162) Lukatskaya, M. R.; Dunn, B.; Gogotsi, Y. Multidimensional Materials and Device Architectures for Future Hybrid Energy Storage. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12647.
- (163) Gamry Instruments. Testing Electrochemical Capacitors Part 2: Cyclic Charge-Discharge and Stacks <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Testing-Super-Capacitors-CCD-and-Stacks.pdf> (accessed Jan 8, 2018).
- (164) Yu, G.; Xie, X.; Pan, L.; Bao, Z.; Cui, Y. Hybrid Nanostructured Materials for High-Performance Electrochemical Capacitors. *Nano Energy* **2013**, 2 (2), 213–234.

- (165) Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 797–828.
- (166) Wang, Y.-T.; Lu, A.-H.; Zhang, H.-L.; Li, W.-C. Synthesis of Nanostructured Mesoporous Manganese Oxides with Three-Dimensional Frameworks and Their Application in Supercapacitors. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5413–5421.
- (167) Sung, D.-Y.; Kim, I. Y.; Kim, T. W.; Song, M.-S.; Hwang, S.-J. Room Temperature Synthesis Routes to the 2D Nanoplates and 1D Nanowires/Nanorods of Manganese Oxides with Highly Stable Pseudocapacitance Behaviors. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (27), 13171–13179.
- (168) Ni, J.; Lu, W.; Zhang, L.; Yue, B.; Shang, X.; Lv, Y. Low-Temperature Synthesis of Monodisperse 3D Manganese Oxide Nanoflowers and Their Pseudocapacitance Properties. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (1), 54–60.
- (169) Raja, M.; Kumar, A. B. V. K.; Arora, N.; Subha, J. Studies on Electrochemical Properties of ZnO/RGO Nanocomposites as Electrode Materials for Supercapacitors. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **2015**, *23* (8), 691–694.
- (170) Quispe Apaclla, C. J.; González Bermúdez, L.; Martín Velasco, P. J. Procedimiento De Obtención De Un Producto Grafénico, Producto Grafénico Y Su Uso. WO2017134316A1, August 11, 2017.
- (171) Graphenotech. GP500_Technical_Data_Sheet_160824.pdf http://www.graphene-tech.net/wp-content/uploads/2016/09/GP500_Technical_Data_Sheet_160824.pdf (accessed Dec 18, 2017).
- (172) Graphenotech. Products – GrapheneTech <http://www.graphene-tech.net/products/> (accessed May 1, 2018).
- (173) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a Theory of the van Der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62* (7), 1723–1732.
- (174) Universidad nacional de San Luis. Adsorción en Sólidos Mesoporosos <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf> (accessed Apr 28, 2018).
- (175) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. a. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; American Cancer Society, 2008; pp 1217–1230.
- (176) Song, P.; Cao, Z.; Cai, Y.; Zhao, L.; Fang, Z.; Fu, S. Fabrication of Exfoliated Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties. *Polymer* **2011**, *52*, 4001–4010.
- (177) Wu, Z.-S.; Ren, W.; Wen, L.; Gao, L.; Zhao, J.; Chen, Z.; Zhou, G.; Li, F.; Cheng, H.-M. Graphene Anchored with Co₃O₄ Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3187–3194.
- (178) Liu, G.; Zhao, Y.; Deng, K.; Liu, Z.; Chu, W.; Chen, J.; Yang, Y.; Zheng, K.; Huang, H.; Ma, W.; et al. Highly Dense and Perfectly Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Fabricated by Diamond Wire Drawing Dies. *Nano Lett.* **2008**, *8* (4), 1071–1075.

- (179) Tavakoli, F.; Salavati-Niasari, M.; badiei, A.; Mohandes, F. Green Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 63, 51–57.
- (180) Peng, S.; Fan, X.; Li, S.; Zhang, J. Green Synthesis and Characterization of Graphite Oxide by Orthogonal Experiment. *J. Chil. Chem. Soc.* **2013**, 58 (4), 2213–2217.
- (181) Frackowiak, E.; Béguin, F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon* **2001**, 39 (6), 937–950.
- (182) Frackowiak, E. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications; 2013; pp 207–237.
- (183) Zequine, C.; Ranaweera, C. K.; Wang, Z.; Singh, S.; Tripathi, P.; Srivastava, O. N.; Gupta, B. K.; Ramasamy, K.; Kahol, P. K.; Dvornic, P. R.; et al. High Performance and Flexible Supercapacitors Based on Carbonized Bamboo Fibers for Wide Temperature Applications. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 31704.
- (184) Shi, H. Activated Carbons and Double Layer Capacitance. *Electrochimica Acta* **1996**, 41 (10), 1633–1639.
- (185) Toupin, M.; Brousse, T.; Bélanger, D. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (9), 3946–3952.
- (186) M., A.; Paul, A. Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications. *ACS Omega* **2017**, 2 (11), 8039–8050.
- (187) Graphene Nano-Platelets. *World-Leading Graphene Company - XG Sciences*.
- (188) Reduced Graphene Oxide (1 Gram) <https://www.graphenea.com/products/reduced-graphene-oxide-1-gram> (accessed May 2, 2018).
- (189) Sun, Z.; Guo, J.; Zhu, S.; Ma, J.; Liao, Y.; Zhang, D. High Photocatalytic Performance by Engineering Bi₂WO₆ Nanoneedles onto Graphene Sheets. *RSC Adv* **2014**, 4 (53), 27963–27970.
- (190) Sa, K.; Mahakul, P.; Subramanyam, B. V. R. S.; Raiguru, J.; Das, S.; Alam, I.; Mahanandia, P. Effect of Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotubes Hybrid Nanofillers in Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 338, 012055.
- (191) Zhang, L.; Candelaria, S. L.; Tian, J.; Li, Y.; Huang, Y.; Cao, G. Copper Nanocrystal Modified Activated Carbon for Supercapacitors with Enhanced Volumetric Energy and Power Density. *J. Power Sources* **2013**, 236, 215–223.
- (192) Abid; Sehrawat, P.; Islam, S. S.; Mishra, P.; Ahmad, S. Reduced Graphene Oxide (RGO) Based Wideband Optical Sensor and the Role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency. *Sci. Rep.* **2018**, 8.
- (193) Pham, V. H.; Gebre, T.; Dickerson, J. *Facile Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide Hydrogels for High-Performance Supercapacitors*; 2015; Vol. 7.
- (194) Pendashteh, A.; Palma, J.; Anderson, M.; Marcilla, R. Facile Synthesis of NiCoMnO₄ Nanoparticles as Novel Electrode Materials for High-Performance Asymmetric Energy Storage Devices. *RSC Adv.* **2016**, 6 (34), 28970–28980.

- (195) Lee, K. H.; Lee, Y.-W.; Lee, S. W.; Ha, J. S.; Lee, S.-S.; Son, J. G. Ice-Templated Self-Assembly of VOPO_4 -Graphene Nanocomposites for Vertically Porous 3D Supercapacitor Electrodes. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 13696.
- (196) Luan, F.; Wang, G.; Ling, Y.; Lu, X.; Wang, H.; Tong, Y.; Liu, X.-X.; Li, Y. High Energy Density Asymmetric Supercapacitors with a Nickel Oxide Nanoflake Cathode and a 3D Reduced Graphene Oxide Anode. *Nanoscale* **2013**, 5 (17), 7984–7990.
- (197) Díez-Pascual, A. M.; Xu, C.; Luque, R. Development and Characterization of Novel Poly(Ether Ether Ketone)/ZnO Bionanocomposites. *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2 (20), 3065–3078.
- (198) Zhang, Y.; Li, H.; Pan, L.; Lu, T.; Sun, Z. Capacitive Behavior of Graphene-ZnO Composite Film for Supercapacitors. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 634 (1), 68–71.
- (199) Manganese(IV) oxide 243442
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/243442> (accessed May 2, 2018).
- (200) Wesley M. Dose; Scott W. Donne. *Monitoring the Effects of Thermal Treatment on Properties and Performance During Battery Material Synthesis*; InTech, 2012.
- (201) Terayama, K.; Ikeda, M. Study on Thermal Decomposition of MnO_2 and Mn_2O_3 by Thermal Analysis. *Trans. Jpn. Inst. Met.* **1983**, 24, 754–758.
- (202) Pang, S.-C.; Anderson, M. A.; Chapman, T. W. Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (2), 444–450.
- (203) Kuo, S.-L.; Wu, N.-L. Investigation of Pseudocapacitive Charge-Storage Reaction of $\text{MnO}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ Supercapacitors in Aqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153 (7), A1317–A1324.
- (204) Ragupathy, P.; Vasan, H. N.; Munichandraiah, N. Synthesis and Characterization of Nano- MnO_2 for Electrochemical Supercapacitor Studies. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155 (1), A34–A40.
- (205) Augustin, M.; Fenske, D.; Bardenhagen, I.; Westphal, A.; Knipper, M.; Plaggenborg, T.; Kolny-Olesiak, J.; Parisi, J. Manganese Oxide Phases and Morphologies: A Study on Calcination Temperature and Atmospheric Dependence. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6 (1), 47–59.
- (206) Nawaz, F.; Xie, Y.; Xiao, J.; Cao, H.; Ghazi, Z. A.; Guo, Z.; Chen, Y. The Influence of the Substituent on the Phenol Oxidation Rate and Reactive Species in Cubic MnO_2 Catalytic Ozonation. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6 (21), 7875–7884.
- (207) Zhao, X.; Sánchez, B. M.; Dobson, P. J.; Grant, P. S. The Role of Nanomaterials in Redox-Based Supercapacitors for next Generation Energy Storage Devices. *Nanoscale* **2011**, 3 (3), 839–855.
- (208) Wei, W.; Cui, X.; Chen, W.; Ivey, D. G. Manganese Oxide-Based Materials as Electrochemical Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (3), 1697–1721.

- (209) Wang, D.; Li, Y.; Wang, Q.; Wang, T. Facile Synthesis of Porous Mn₃O₄ Nano-crystal–Graphene Nanocomposites for Electrochemical Supercapacitors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012 (4), 628–635.
- (210) Antonietti, M.; Ozin, G. A. Promises and Problems of Mesoscale Materials Chemistry or Why Meso? *Chem. – Eur. J.* **2004**, 10 (1), 28–41.
- (211) Transition Metal Oxide Core–Shell Nanowires: Generic Synthesis and Transport Studies - Nano Letters (ACS Publications) <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl049467o> (accessed May 20, 2018).
- (212) Ghodbane, O.; Pascal, J.-L.; Favier, F. Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1 (5), 1130–1139.
- (213) Devaraj, S.; Munichandraiah, N. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (11), 4406–4417.
- (214) Subramanian, V.; Zhu, H.; Wei, B. Alcohol-Assisted Room Temperature Synthesis of Different Nanostructured Manganese Oxides and Their Pseudocapacitance Properties in Neutral Electrolyte. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 453 (4), 242–249.
- (215) Thackeray, M. M. Manganese Oxides for Lithium Batteries. *Prog. Solid State Chem.* **1997**, 25 (1), 1–71.
- (216) Brousse, T.; Toupin, M.; Dugas, R.; Athouël, L.; Crosnier, O.; Bélanger, D. Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153 (12), A2171–A2180.
- (217) Musil, M.; Choi, B.; Tsutsumi, A. Morphology and Electrochemical Properties of α -, β -, γ -, and δ -MnO₂ Synthesized by Redox Method. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (10), A2058–A2065.
- (218) Brock, S. L.; Duan, N.; Tian, Z. R.; Giraldo, O.; Zhou, H.; Suib, S. L. A Review of Porous Manganese Oxide Materials. *Chem. Mater.* **1998**, 10 (10), 2619–2628.
- (219) Reddy, R. N.; Reddy, R. G. Sol–Gel MnO₂ as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *J. Power Sources* **2003**, 124 (1), 330–337.
- (220) Baur, W. H. Rutile-Type Compounds. V. Refinement of MnO₂ and MgF₂. *Acta Crystallogr. B* **1976**, 32 (7), 2200–2204.
- (221) Wolff, G. A.; Broder, J. D. Microcleavage, Bonding Character and Surface Structure in Materials with Tetrahedral Coordination. *Acta Crystallogr.* **1959**, 12 (4), 313–323.
- (222) Ma, R.; Bando, Y.; Zhang, L.; Sasaki, T. Layered MnO₂ Nanobelts: Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Measurements. *Adv. Mater.* **2004**, 16 (11), 918–922.
- (223) Song, X. C.; Zhao, Y.; Zheng, Y. F. Synthesis of MnO₂ Nanostructures with Sea Urchin Shapes by a Sodium Dodecyl Sulfate-Assisted Hydrothermal Process. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7 (1), 159–162.

- (224) Jiang, R.; Huang, T.; Liu, J.; Zhuang, J.; Yu, A. A Novel Method to Prepare Nanostructured Manganese Dioxide and Its Electrochemical Properties as a Supercapacitor Electrode. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (11), 3047–3052.
- (225) Cullity, B. D. *Elements Of X Ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- (226) Musil, M.; Choi, B.; Tsutsumi, A. Morphology and Electrochemical Properties of α -, β -, γ -, and δ -MnO₂ Synthesized by Redox Method. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A2058–A2065.
- (227) Jiang, R.; Huang, T.; Liu, J.; Zhuang, J.; Yu, A. A Novel Method to Prepare Nanostructured Manganese Dioxide and Its Electrochemical Properties as a Supercapacitor Electrode. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (11), 3047–3052.
- (228) Ma, Y.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H.; Shen, W. Synthesis of Submicrometer-Sized CdS Hollow Spheres in Aqueous Solutions of a Triblock Copolymer. *Langmuir* **2003**, *19* (21), 9079–9085.
- (229) Dubal, D. P.; Gomez-Romero, P. *Metal Oxides in Supercapacitors*; Elsevier, 2017.
- (230) Liu, K.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Zheng, H.; Su, G. Charge-Discharge Process of MnO₂ Supercapacitor. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2007**, *17* (3), 649–653.
- (231) Jabeen, N.; Xia, Q.; Savilov, S. V.; Aldoshin, S. M.; Yu, Y.; Xia, H. Enhanced Pseudocapacitive Performance of α -MnO₂ by Cation Preinsertion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (49), 33732–33740.
- (232) Chen, S.; Zhu, J.; Han, Q.; Zheng, Z.; Yang, Y.; Wang, X. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional MnO₂ via a Facile Quick-Precipitation Procedure and Its Electrochemical Properties. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (10), 4356–4361.
- (233) Wang, Y.-T.; Lu, A.-H.; Zhang, H.-L.; Li, W.-C. Synthesis of Nanostructured Mesoporous Manganese Oxides with Three-Dimensional Frameworks and Their Application in Supercapacitors. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5413–5421.
- (234) Ragupathy, P.; Park, D. H.; Campet, G.; Vasan, H. N.; Hwang, S.-J.; Choy, J.-H.; Munichandraiah, N. Remarkable Capacity Retention of Nanostructured Manganese Oxide upon Cycling as an Electrode Material for Supercapacitor. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (15), 6303–6309.
- (235) Wang, B.; Park, J.; Wang, C.; Ahn, H.; Wang, G. Mn₃O₄ Nanoparticles Embedded into Graphene Nanosheets: Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties for Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (22), 6812–6817.
- (236) Reddy, R. N.; Reddy, R. G. Sol–Gel MnO₂ as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *J. Power Sources* **2003**, *124* (1), 330–337.
- (237) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures. *Chem. Commun.* **2003**, *0* (1), 70–71.
- (238) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; McKenzie, K. J.; Obi, S. U. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51* (4), 1280–1282.
- (239) De Miguel, I.; Herradón, B.; Mann, E.; Morales, E. Exfoliación de Grafito Con Disolventes Eutécticos Profundos. WO2015044478 A1, April 2, 2015.

- (240) Abdullah, G. H.; Kadhom, M. A. Studying of Two Choline Chloride's Deep Eutectic Solvents in Their Aqueous Mixtures. *Int. J. Eng. Res. Dev.* **2016**, *12* (9), 73–80.
- (241) Hadj-Kali, M. K.; Al-khidir, K. E.; Wazeer, I.; El-blidi, L.; Mulyono, S.; AlNashef, I. M. Application of Deep Eutectic Solvents and Their Individual Constituents as Surfactants for Enhanced Oil Recovery. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *487*, 221–231.
- (242) Naser, J.; Mjalli, F.; Jibril, B.; Al-Hatmi, S.; Gano, Z. Potassium Carbonate as a Salt for Deep Eutectic Solvents. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2013**, 114–118.
- (243) Hadj-Kali, M. K.; Al-khidir, K. E.; Wazeer, I.; El-blidi, L.; Mulyono, S.; AlNashef, I. M. Application of Deep Eutectic Solvents and Their Individual Constituents as Surfactants for Enhanced Oil Recovery. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *487*, 221–231.
- (244) Kang, Y.; Cai, F.; Chen, H.; Chen, M.; Zhang, R.; Li, Q. Porous Reduced Graphene Oxide Wrapped Carbon Nanotube–Manganese Dioxide Nanocables with Enhanced Electrochemical Capacitive Performance. *RSC Adv.* **2015**, *5* (8), 6136–6141.
- (245) Zhang, Q.; Vigier, K. D. O.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (21), 7108–7146.
- (246) Brousse, T.; Bélanger, D.; Long, J. W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (5), A5185–A5189.
- (247) Wu, S.; Chen, W.; Yan, L. Fabrication of a 3D MnO₂/Graphene Hydrogel for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (8), 2765–2772.
- (248) Chang, J.; Jin, M.; Yao, F.; Kim, T. H.; Le, V. T.; Yue, H.; Gunes, F.; Li, B.; Ghosh, A.; Xie, S.; et al. Asymmetric Supercapacitors Based on Graphene/MnO₂ Nanospheres and Graphene/MoO₃ Nanosheets with High Energy Density. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (40), 5074–5083.
- (249) Xiong, G.; Hembram, K. P. S. S.; Reifemberger, R. G.; Fisher, T. S. MnO₂-Coated Graphitic Petals for Supercapacitor Electrodes. *J. Power Sources* **2013**, *227*, 254–259.
- (250) Zheng, Y.; Pann, W.; Zhengn, D.; Sun, C. Fabrication of Functionalized Graphene-Based MnO₂ Nanoflower through Electrodeposition for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (6), D230–D238.
- (251) Wang, D.; Li, Y.; Wang, Q.; Wang, T. Facile Synthesis of Porous Mn₃O₄ Nano-crystal–Graphene Nanocomposites for Electrochemical Supercapacitors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (4), 628–635.
- (252) Luo, Y.; Yang, T.; Li, Z.; Xiao, B.; Zhang, M. High Performance of Mn₃O₄ Cubes for Supercapacitor Applications. *Mater. Lett.* **2016**, *178*, 171–174.
- (253) Mandal, M.; Ghosh, D.; Chattopadhyay, K.; Das, C. K. A Novel Asymmetric Supercapacitor Designed with Mn₃O₄@Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposite and Reduced Graphene Oxide Electrodes. *J. Electron. Mater.* **2016**, *45* (7), 3491–3500.

- (254) Kalpana, D.; Omkumar, K. S.; Kumar, S. S.; Renganathan, N. G. A Novel High Power Symmetric ZnO/Carbon Aerogel Composite Electrode for Electrochemical Supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2006**, 52 (3), 1309–1315.
- (255) Chen, Y.-L.; Hu, Z.-A.; Chang, Y.-Q.; Wang, H.-W.; Zhang, Z.-Y.; Yang, Y.-Y.; Wu, H.-Y. Zinc Oxide/Reduced Graphene Oxide Composites and Electrochemical Capacitance Enhanced by Homogeneous Incorporation of Reduced Graphene Oxide Sheets in Zinc Oxide Matrix. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (5), 2563–2571.
- (256) Wang, J.; Gao, Z.; Li, Z.; Wang, B.; Yan, Y.; Liu, Q.; Mann, T.; Zhang, M.; Jiang, Z. Green Synthesis of Graphene Nanosheets/ZnO Composites and Electrochemical Properties. *J. Solid State Chem.* **2011**, 184 (6), 1421–1427.
- (257) Saranya, M.; Ramachandran, R.; Wang, F. Graphene-Zinc Oxide (G-ZnO) Nanocomposite for Electrochemical Supercapacitor Applications. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2016**, 1 (4), 454–460.
- (258) Aravinda, L. S.; Nagaraja, K. K.; Nagaraja, H. S.; Bhat, K. U.; Bhat, B. R. ZnO/Carbon Nanotube Nanocomposite for High Energy Density Supercapacitors. *Electrochimica Acta* **2013**, 95, 119–124.
- (259) Zhang, Y.; Chen, Y.; Westerhoff, P.; Hristovski, K.; Crittenden, J. C. Stability of Commercial Metal Oxide Nanoparticles in Water. *Water Res.* **2008**, 42 (8), 2204–2212.
- (260) Tso, C.; Zhung, C.; Shih, Y.; Tseng, Y.-M.; Wu, S.; Doong, R. Stability of Metal Oxide Nanoparticles in Aqueous Solutions. *Water Sci. Technol.* **2010**, 61 (1), 127.
- (261) Keller, A. A.; Wang, H.; Zhou, D.; Lenihan, H. S.; Cherr, G.; Cardinale, B. J.; Miller, R.; Ji, Z. Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (6), 1962–1967.
- (262) AENOR. AENOR: Norma UNE-EN ISO 7027-1:2016 <http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0057502> (accessed May 12, 2018).
- (263) Walco S.A. Todo sobre los quelatos. **1997**.
- (264) D., J. V. Stability Constants of Metal-Ion Complexes (Sillen, Lars Gunnar; Martell, Arthur E.). *J. Chem. Educ.* **1965**, 42 (9), 521.
- (265) Thomas E. Furia. *Stability Constants of Various Metal Chelates*, 2nd ed.; 1972.
- (266) Kale, R. B.; Hsu, Y.-J.; Lin, Y.-F.; Lu, S.-Y. Hydrothermal Synthesis, Characterizations and Photoluminescence Study of Single Crystalline Hexagonal ZnO Nanorods with Three Dimensional Flowerlike Microstructures. *Superlattices Microstruct.* **2014**, 69, 239–252.
- (267) Sánchez Zeferino, R.; Ramos Ramón, J. A.; E. de Anda Reyes, M.; Silva González, R.; Pal, U. Large Scale Synthesis of ZnO Nanostructures of Different Morphologies through Solvent-Free Mechanochemical Synthesis and Their Application in Photocatalytic Dye Degradation. *Am. J. Eng. Appl. Sci.* **2016**, 9, 41–52.
- (268) Wahab, R.; Kim, Y.-S.; Shin, H.-S. Synthesis, Characterization and Effect of PH Variation on Zinc Oxide Nanostructures. *Mater. Trans.* **2009**, 50 (8), 2092–2097.

- (269) Grupo Heurema. El problema de los colores en las reacciones con disoluciones de permanganato <http://www.heurema.com/DFQ0.htm> (accessed Aug 6, 2018).
- (270) Sun, Y.; Xu, C.; Li, B.; Xu, J.; He, Y.-B.; Du, H.; Kang, F. Synthesis of Single-Crystalline LiMn_2O_4 with Different Dimensional Nanostructures for Li-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, 9, 6387–6401.
- (271) Nam, H.-S.; Yoon, J.-K.; Ko, J. M.; Kim, J.-D. Electrochemical Capacitors of Flower-like and Nanowire Structured MnO_2 by a Sonochemical Method. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 123 (1), 331–336.
- (272) Wu, Z.; Yu, K.; Huang, Y.; Pan, C.; Xie, Y. Facile Solution-Phase Synthesis of $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ Hierarchical Structures. *Chem. Cent. J.* **2007**, 1, 8.
- (273) Johansson, J. Manganese solubility due to compaction in soils under corn and soybean <https://stud.epsilon.slu.se/11852/> (accessed May 27, 2018).
- (274) Tebo, B. M.; Bargar, J. R.; Clement, B. G.; Dick, G. J.; Murray, K. J.; Parker, D.; Verity, R.; Webb, S. M. BIOGENIC MANGANESE OXIDES: Properties and Mechanisms of Formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2004**, 32 (1), 287–328.
- (275) B. Dorronsoro; J. Aguilar; C. Dorronsoro-Díaz; G. Stoops; M. Sierra; J. Fernández; C. Dorronsoro-Fdez. Hidromorfía en suelos <http://edafologia.ugr.es/hidro/concept.htm> (accessed Jun 14, 2018).
- (276) Tebo, B. M.; Bargar, J. R.; Clement, B. G.; Dick, G. J.; Murray, K. J.; Parker, D.; Verity, R.; Webb, S. M. Biogenic Manganese Oxides: Properties and Mechanisms of Formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2004**, 32, 287–328.
- (277) Parsons, S. A.; Jefferson, B. Introduction to Potable Water Treatment Processes. *Introd. Potable Water Treat. Process.* **2006**.
- (278) Remoción de hierro y manganeso en fuentes de agua subterránea para abastecimiento público <http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/ripda/contenido/capitulo04.html> (accessed Aug 7, 2018).
- (279) Remoción de hierro y manganeso en fuentes de agua subterránea para abastecimiento público <http://www.zeocat.es/docs/aguafemn1.pdf> (accessed May 26, 2018).
- (280) Nugroho, A.; Kim, J. Effect of KOH on the Continuous Synthesis of Cobalt Oxide and Manganese Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20 (6), 4443–4446.
- (281) Chang, J.-K.; Huang, C.-H.; Lee, M.-T.; Tsai, W.-T.; Deng, M.-J.; Sun, I.-W. Physicochemical Factors That Affect the Pseudocapacitance and Cyclic Stability of Mn Oxide Electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, 54 (12), 3278–3284.
- (282) Ji, C.; Ren, H.; Yang, S. Control of Manganese Dioxide Crystallographic Structure in the Redox Reaction between Graphene and Permanganate Ions and Their Electrochemical Performance. *RSC Adv.* **2015**, 5 (28), 21978–21987.
- (283) Hu, C.-C.; Tsou, T.-W. Ideal Capacitive Behavior of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4 (2), 105–109.
- (284) Messaoudi, B.; Joiret, S.; Keddami, M.; Takenouti, H. Anodic Behaviour of Manganese in Alkaline Medium. *Electrochimica Acta* **2001**, 46 (16), 2487–2498.

- (285) Ryabova, A. S.; Napolskiy, F. S.; Poux, T.; Istomin, S. Y.; Bonnefont, A.; Antipin, D. M.; Baranchikov, A. Y.; Levin, E. E.; Abakumov, A. M.; Kéranguéven, G.; et al. Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction. *Electrochimica Acta* **2016**, *187*, 161–172.
- (286) Liu, Y. F.; Yuan, G. H.; Jiang, Z. H.; Yao, Z. P. Solvothermal Synthesis of Mn₃O₄ Nanoparticle/Graphene Sheet Composites and Their Supercapacitive Properties. *J Nanomater.* **2014**, *2014*, 151:151–151:151.
- (287) Chang, J.-K.; Huang, C.-H.; Lee, M.-T.; Tsai, W.-T.; Deng, M.-J.; Sun, I.-W. Physicochemical Factors That Affect the Pseudocapacitance and Cyclic Stability of Mn Oxide Electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (12), 3278–3284.
- (288) Xiao, W.; Wang, D.; Zhou, P.; Mao, X. Ultrahigh Aniline-Removal Capacity of Hierarchically Structured Layered Manganese Oxides: Trapping Aniline Between Interlayers. *J Mater Chem A* **2015**, *3*.
- (289) Qi, Z.; Huang, S.; Younis, A.; Chu, D.; Li, S. Nanostructured Metal Oxides-Based Electrode in Supercapacitor Applications. In *Supercapacitor Design and Applications*; Stevic, Z., Ed.; InTech, 2016.
- (290) 20 Ejemplos de Óxidos Metálicos (óxidos básicos) <http://www.ejemplos.co/20-ejemplos-de-oxidos-metalicos/> (accessed Jun 13, 2018).
- (291) Propiedades Físicas de Compuestos Iónicos y Covalentes | FisicoQuímica <http://www.quimicafisica.com/propiedades-fisicas-compuestos-ionicos-covalentes.html> (accessed Jun 13, 2018).
- (292) Liang, S.; Teng, F.; Bulgan, G.; Zong, R.; Zhu, Y. Effect of Phase Structure of MnO₂ Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (14), 5307–5315.
- (293) Huang, Y.; Lin, Y.; Li, W. Controllable Syntheses of α - and δ -MnO₂ as Cathode Catalysts for Zinc-Air Battery. *Electrochimica Acta* **2013**, *99*, 161–165.
- (294) S, K. Nanotechnology: small science on a big scale <https://www.chemistryworld.com/feature/nanotechnology-small-science-on-a-big-scale/3004705.article> (accessed Jun 9, 2018).
- (295) Wang, L.; Ji, H.; Wang, S.; Kong, L.; Jiang, X.; Yang, G. Preparation of Fe₃O₄ with High Specific Surface Area and Improved Capacitance as a Supercapacitor. *Nanoscale* **2013**, *5* (9), 3793–3799.
- (296) Zhu, L.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Liu, L.; Lotz, B. Initial-Stage Growth Controlled Crystal Orientations in Nanoconfined Lamellae of a Self-Assembled Crystalline–Amorphous Diblock Copolymer. *Macromolecules* **2001**, *34* (5), 1244–1251.
- (297) Chung, T.-M.; Wang, T.-C.; Ho, R.-M.; Sun, Y.-S.; Ko, B.-T. Polymeric Crystallization under Nanoscale 2D Spatial Confinement. *Macromolecules* **2010**, *43* (14), 6237–6240.
- (298) Voorde, M. V. de. Industrialization – Large-Scale Production of Nanomaterials/Components. In *The Nano-Micro Interface*; Wiley-Blackwell, 2015; pp 677–684.

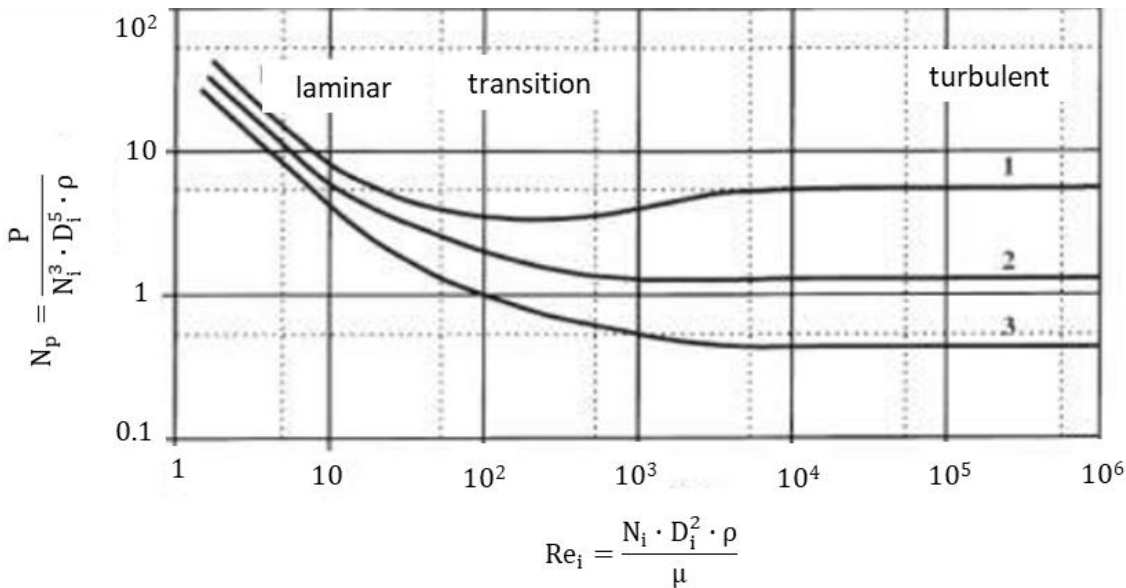
- (299) Reacciones De Formación De Complejos <https://es.scribd.com/document/153428684/Reacciones-De-Formacion-De-Complejos> (accessed Jun 9, 2018).
- (300) Factors Affecting Solubility | Boundless Chemistry <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/factors-affecting-solubility/> (accessed Jun 9, 2018).
- (301) Durge, R.; Kshirsagar, R. V.; Tambe, P. Effect of Sonication Energy on the Yield of Graphene Nanosheets by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite. *Procedia Eng.* **2014**, 97, 1457–1465.
- (302) Baruah, S.; Dutta, J. PH-Dependent Growth of Zinc Oxide Nanorods. *J. Cryst. Growth* **2009**, 311 (8), 2549–2554.
- (303) Jayalakshmi, M.; Palaniappa, M.; Balasubramanian, K. Single Step Solution Combustion Synthesis of ZnO/Carbon Composite and Its Electrochemical Characterization for Supercapacitor Application. *Int J Electrochem Sci* **2008**, 3, 8.
- (304) R NANAKKAL, A.; Alexander, L. Photocatalytic Activity of Graphene/ZnO Nanocomposite Fabricated by Two-Step Electrochemical Route. *J. Chem. Sci.* **2017**, 129.
- (305) Upadhyay, R. K.; Soin, N.; Roy, S. S. Role of Graphene/Metal Oxide Composites as Photocatalysts, Adsorbents and Disinfectants in Water Treatment: A Review. *RSC Adv.* **2013**, 4 (8), 3823–3851.
- (306) Chen, Z.; Zhang, N.; Xu, Y.-J. Synthesis of Graphene–ZnO Nanorod Nanocomposites with Improved Photoactivity and Anti-Photocorrosion. *CrystEngComm* **2013**, 15 (15), 3022–3030.
- (307) Universidad de las Palmas de Gran Canaria. Ácidos carboxílicos http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:GfGlfAnv_WMJ:www2.ulpgc.es/descargadirecta.php%3Fcodigo_archivo%3D4533+&cd=9&hl=es&ct=clnk&gl=es (accessed Jun 12, 2018).
- (308) Turton, R.; Bailie, R. C.; Whiting, W. B.; Shaeiwitz, J. A. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*; Pearson Education, 2008.
- (309) Silla, H. *Chemical Process Engineering: Design And Economics*; CRC Press, 2003.
- (310) Coulson, J. M.; Sinnott, R. K.; Richardson, J. F. *Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Chemical Engineering Design*; Butterworth-Heinemann, 2005.
- (311) Creese, R.; Adithan, M. *Estimating and Costing for the Metal Manufacturing Industries*; CRC Press, 1992.
- (312) Perry, R.; Green, D. *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*; McGraw-Hill Education, 2008.
- (313) Peters, M. S.; Timmerhaus, K. D.; West, R. E. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*; McGraw-Hill Education, 2003.
- (314) Hall, S. M. *Rules of Thumb for Chemical Engineers*; Elsevier, 2011.
- (315) International, A. *Skills and Knowledge of Cost Engineering*; AACE International, 2012.

- (316) Valencia, Barrón, J. P. V. Síntesis y caracterización de cristales de oxiclورو de bismuto por métodos hidrotermal y solvothermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes, Mexico, 2013.
- (317) Economía de escala - Descuadrando
http://descuadrando.com/Econom%C3%ADa_de_escal (accessed Apr 27, 2018).
- (318) Planta de producción de ácido fórmico
https://ddd.uab.cat/pub/tfg/2016/168367/TFG_FormicCompany_v11.pdf
(accessed Sep 6, 2018).

Anexos

ANEXO A.1

Cálculo del número de potencia



Impelien	D_i/D_T	H_L/D_T	C_i/D_T	Baffles	
				W_{Bv}/D_T	Number
1. Rushton turbine $W_B/D_T=0.2$, $L_D/D_T=0.25$	0.33	1	0.33	0.1	4
2. Pitched-blade turbine $W_B/D_T=0.125$, 6 blades	0.33	1	0.33	0.1	4
3. Marine propeller, 3 blades, pitch= D_T	0.33	1	0.33	0.1	4

Figura A1.1. Cálculo del número de potencia en función de agitador seleccionado.³¹⁸

ANEXO A.2

Métodos para el cálculo del número de operarios necesarios en una instalación

A) Cálculo directo: en un proceso industrial suelen ser necesarios 5 turnos de trabajo para operar una planta durante un año sin tener en cuenta la producción. Un turno por lo general tiene como mínimo 3 trabajadores: un operario en la sala de control, uno fuera de los límites de batería y otro en la zona de producción. El total de trabajadores requeridos son 15 por planta.

B) Cálculo directo en función de la capacidad de producción: en general, la relación entre el número de operarios y la capacidad de producción no es lineal. Cuando se realiza un escalado del proceso, el número de operarios necesarios se calcula aplicando un factor entre 0.2 y 0.25 a la capacidad de producción.

C) Cálculo directo en función del tipo de planta: en plantas donde se procesan fluidos se precisan entre 1/3 y 2 h de trabajo por tonelada de producto; en plantas de sólidos y fluidos entre 2 y 4 h y en plantas donde se procesan sólidos entre 4 y 8 h.

D) Correlación de Alkayat y Gerrard; basada en los operarios necesarios por turno:

$$N \frac{\text{operarios}}{\text{año}} = N_{OL} \cdot N_{\text{operarios}} \quad (\text{A2.1})$$

$$N_{\text{operarios}} = \frac{\text{Planta} \frac{\text{turnos}}{\text{año}}}{\text{Operarios} \frac{\text{turnos}}{\text{año}}} \quad (\text{A2.2})$$

$$N_{OL} = (6.29 + 31.7 \cdot p^2 + 0.23 \cdot N_{np})^{0.5} \quad (\text{A2.3})$$

Donde N_{OL} es el número de operarios por turno de trabajo, p es el número de etapas del proceso que requieren manipulación, N_{np} es el número de etapas del proceso. El número de turnos/año que debe cumplir un operario está regulado por el convenio de la industria en cuestión de cada país.

E) Correlación de Wessel; basado en la producción de la planta:

$$N \frac{\text{operarios}}{\text{año}} = \frac{L_i}{\text{Operarios}_{\frac{\text{turnos}}{\text{año}}}} = \frac{L/P_{\text{año}}}{\text{Operarios}_{\frac{\text{turnos}}{\text{año}}}} \quad (\text{A2.4})$$

$$L = K \cdot N \cdot Q^{-0.76} \quad (\text{A2.5})$$

Donde L es el número de operarios/h por tonelada de producto, L_i es el número de operarios/h por la producción anual de la planta en toneladas, $P_{\text{año}}$ es la producción anual de la planta, K es un factor de operación que toma un valor de 23 para operaciones en discontinuo, 17 para operaciones con requisitos de mano de obra y 10 para operaciones de procesos continuos, N es el número de etapas del proceso y Q es la capacidad de la planta (Tm/día).

F) Correlación de Cevdalli y Zaidman; basado en la producción y en el tipo de planta. Emplea la ecuación (A2.5) de la correlación de Wessel, pero redefine L, como el número de h requerido para producir una tonelada de producto.

$$L \cdot 10^{-3} = \frac{K}{(1 + p)^n} \cdot \frac{N}{m^b} \quad (\text{A2.6})$$

Donde L es el número de operarios/h por tonelada de producto, K es el factor de productividad del proceso, p es el incremento fraccional de la producción diaria (generalmente 0.02), n es el número de año desde 1952, m es la capacidad de la planta en kg/h, b es un factor de capacidad (si la capacidad es menor a 5670 kg/h toma un valor de 0.76 y si es mayor a esa capacidad este exponente toma un valor de 0.84), N es el número de unidades de proceso y K es un factor de productividad que depende del proceso, cuyos valores se recogen en la Tabla A2.1.

Tabla A2.1. Factor K de la correlación de Cevdalli y Zaidman.

Tipo de proceso	Factor K	
	b = 0.76	b = 0.84
Discontinuo	0.401	0.536
Continuo	0.296	0.396
Continuo y automatizado	0.174	0.233

ANEXO A.3

Depreciación

A) Método directo:

$$dt = \frac{V}{0.1 \cdot V} \quad (A3.1)$$

Donde dt es la depreciación anual y V es el valor del material. No hay valor residual del equipo.

B) Depreciación lineal: la depreciación se tiene en cuenta en función del tiempo y no del uso de los activos. Es un método simple que se basa en asumir la obsolescencia progresiva y, por tanto, la disminución de la utilidad del activo de forma constante en el tiempo. Distribuye el gasto de manera equitativa de forma que el importe de la depreciación es el mismo en todos los periodos fiscales.

$$dt = \frac{V - S}{N} \quad (A3.2)$$

Donde S es el valor residual del equipo y N la vida útil del material.

C) Depreciación de saldo doble decreciente: el valor decreciente coincide con el doble de la depreciación lineal:

$$dt = \frac{2}{N} (V - \sum_{j=t}^i dj) \quad (A3.3)$$

D) Método de suma de dígitos: otro método de estimación de la depreciación y uno de los más empleados es el de suma de dígitos. Se basa en considerar que la depreciación es mayor en los primeros años de vida de un activo para después ir disminuyendo en los años sucesivos.

$$dt = \frac{N - t + 1}{\frac{N(N + 1)}{2}} \cdot (V - S) \quad (\text{A3.4})$$

E) Sistema modificado de recuperación acelerada del coste (MACRS, *Modified Accelerated Cost Recovery System*): a cada activo se le asigna una vida de clase (distinta de vida útil). Para cada vida de clase, anualmente puede amortizarse un porcentaje específico del coste original. Habitualmente, los primeros años se amortiza un porcentaje más elevado que los últimos años. Las reglas MACRS no proporcionan cifras porcentuales de recuperación estándar para cada año. Sin embargo, el IRS y varios de los servicios de impuestos han puesto tablas disponibles (Tabla A3.1).

Tabla A3.1. Depreciación por el método MACRS.

Año de recuperación	Tasa de depreciación por período de recuperación					
	Clase de 3 años	Clase de 5 años	Clase de 7 años	Clase de 10 años	Clase de 15 años	Clase de 20 años
1	33.330%	20.000%	14.290%	10.000%	5.000%	3.750%
2	44.450%	32.000%	24.490%	18.000%	9.500%	7.219%
3	14.810%	19.200%	17.490%	14.400%	8.550%	6.677%
4	7.410%	11.520%	12.490%	11.520%	7.700%	6.177%
5		11.520%	8.930%	9.220%	6.930%	5.713%
6		5.760%	8.920%	7.370%	6.230%	5.285%
7			8.930%	6.550%	5.900%	4.888%
8			4.460%	6.550%	5.900%	4.522%
9				6.560%	5.910%	4.462%
10				6.550%	5.900%	4.461%
11				3.280%	5.910%	4.462%
12					5.900%	4.461%
13					5.910%	4.462%
14					5.900%	4.461%
15					5.910%	4.462%
16					2.950%	4.461%
17						4.462%
18						4.461%
19						4.462%
20						4.461%
21						2.231%

ANEXO A.4

Estimación de la inversión de capital

Tabla A4.1. Características resumen de cada clase.

Clasificación de la estimación					
Datos generales de proyecto	CLASE 5	CLASE 4	CLASE 3	CLASE 2	CLASE 1
Descripción del alcance del proyecto	General	Preliminar	Definido	Definido	Definido
Capacidad de producción	Asumido	Preliminar	Definido	Definido	Definido
Localización	General	Aproximado	Específico	Específico	Específico
Suelos, hidrología	Ninguno	Preliminar	Definido	Definido	Definido
Plan de Proyecto integrado	Ninguno	Preliminar	Definido	Definido	Definido
Programa del proyecto	Ninguno	Preliminar	Definido	Definido	Definido
Estrategia de escalado	Ninguno	Preliminar	Definido	Definido	Definido
Estructura del trabajo	Ninguno	Preliminar	Definido	Definido	Definido
Código de cuentas del proyecto	Ninguno	Preliminar	Definido	Definido	Definido
Estrategia de contratación	Asumido	Asumido	Preliminar	Definido	Definido
Entregables de la ingeniería:					
Diagrama de bloques	S/P	P/C	C	C	C
Plot Plans		S	P/C	C	C
Diagrama de flujo (PFDs)		S/P	P/C	C	C
Diagrama de flujo de servicios (UFDs)		S/P	P/C	C	C
Diagrama de tuberías e instrumentos (P&IDs)		S	P/C	C	C
Balances de materia y calor		S	P/C	C	C
Lista de equipos de proceso		S/P	P/C	C	C
Lista de equipos de servicio		S/P	P/C	C	C
Línea eléctrica		S/P	P/C	C	C
Hojas de especificaciones		S	P/C	C	C
Planos colocación equipos		S	P/C	C	C
Piezas de repuesto			S/P	P	C
Dibujo mecánico			S	P	P/C
Dibujo eléctrico			S	P	P/C
Dibujo de sistemas de control			S	P	P/C
Dibujos de ingeniería civil			S	P	P/C

Ninguno (o en blanco): el desarrollo no ha comenzado; (S) el desarrollo ha comenzado; Preliminar (P): el desarrollo está avanzado; Completo (C): el proyecto ha sido revisado y aprobado.

Otros métodos de cálculo del inmovilizado:

Estimación detallada

Esta estimación requiere un análisis detallado de cada uno de los elementos que componen el capital inmovilizado. Los costes se obtienen a partir de las cotizaciones y tablas de precios que proporcionan los proveedores. Para llevar a cabo este tipo de estimación, es necesario conocer una gran cantidad de datos y es necesario emplear una gran cantidad de horas de ingeniería. Por ello, suele ser llevada a cabo casi exclusivamente por empresas especializadas.

Métodos factoriales: la inversión de capital total se puede estimar a partir del coste de los equipos principales del proceso. El resto de la planta se calcula a partir de este coste multiplicado por distintos factores. Uno de los más sencillos es el método de Lang, que se basa en la existencia de una relación constante entre el valor de la partida de maquinarias y aparatos y el capital inmovilizado:

$$I = F_{\text{Lang}} \cdot \sum_{i=1}^n C_{p,i} \quad (\text{A4.1})$$

Donde I es el capital inmovilizado o el capital total a invertir (CT), n es el número de unidades individuales, $C_{p,i}$ son los costes de compra de los equipos principales y F_{Lang} es el factor de Lang que para el cálculo del inmovilizado toma un valor de 5 si la planta procesa fluidos, 4.3 cuando se procesan sólidos y fluidos o 4 para sólidos.

Basado en la distribución de costes del inmovilizado

Emplea diferentes valores bibliográficos para calcular el inmovilizado, los costes de los equipos fuera de los límites de batería (OSBL, *Outside Battery Limits*), costes de ingeniería, de contingencia y el capital circulante. La inversión dentro de los límites de la batería, es decir, del equipo principal (ISBL, *Inside Battery Limits*) se determina mirando los precios en tablas o en proyectos similares. Una estimación sencilla se realiza mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{ISBL}_2 = \text{ISBL}_1 \cdot \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^n \cdot \left(\frac{\text{CI}_2}{\text{CI}_1}\right) \cdot \text{LF} \quad (\text{A4.2})$$

Los costes de los equipos fuera de los límites de batería se encuentran entre el 10%-100% de los costes ISBL. Para una estimación inicial suele usarse un 40%.

Costes de ingeniería: suele tomarse un 30% del coste ISBL más OSBL para proyectos más pequeños y del 10% del costo ISBL más OSBL para proyectos más grandes.

Contingencias: debe considerarse un 10% del coste ISBL más OSBL.

Capital circulante: dependiendo del caso se calcula como un 5-30% del FCI.

Tabla A4.2. Datos del análisis de viabilidad en M€.

Año	Beneficios				Gastos				Flujo de caja neto	Periodo de retorno	Tasa descuento	Valor actual	VAN
	Ventas	Servicios	Otros	Total	Costes producción	Depreciación	Inversión	Total					
0	-	-	-	0	0	0	-2.35	-2.35	-2.35	-2.35	100%	-2.35	-2.35
1	2.86	0.10	0.15	3.11	-2.12	-0.31		-2.43	0.68	-1.67	81%	0.55	-1.80
2	2.86	0.12	0.15	3.12	-2.12	-0.28		-2.40	0.73	-0.94	66%	0.48	-1.32
3	2.86	0.13	0.15	3.14	-2.12	-0.25		-2.37	0.77	-0.17	53%	0.41	-0.91
4	2.86	0.15	0.15	3.16	-2.12	-0.22		-2.34	0.83	0.66	43%	0.35	-0.56
5	2.86	0.17	0.15	3.19	-2.12	-0.19		-2.31	0.88	1.54	35%	0.31	-0.25
6	2.86	0.20	0.15	3.21	-2.12	-0.16		-2.28	0.94	2.47	28%	0.26	0.01
7	2.86	0.23	0.15	3.24	-2.12	-0.12		-2.25	1.00	3.47	23%	0.23	0.24
8	2.86	0.27	0.15	3.28	-2.12	-0.09		-2.21	1.06	4.54	18%	0.20	0.44
9	2.86	0.31	0.15	3.32	-2.12	-0.06		-2.18	1.14	5.67	15%	0.17	0.61
10	2.86	0.35	0.15	3.36	-2.12	-0.03		-2.15	1.21	6.89	12%	0.15	0.75
11	2.86	0.40		3.27	-2.12	0		-2.12	1.15	8.03	10%	0.11	0.86
12	2.86	0.47		3.33	-2.12	0		-2.12	1.21	9.24	8%	0.10	0.96
13	2.86	0.54		3.40	-2.12	0		-2.12	1.28	10.52	6%	0.08	1.04
14	2.86	0.62		3.48	-2.12	0		-2.12	1.36	11.87	5%	0.07	1.11
15	2.86	0.71		3.57	-2.12	0		-2.12	1.45	13.32	4%	0.06	1.17
16	2.86	0.81		3.68	-2.12	0		-2.12	1.56	14.88	3%	0.05	1.23
17	2.86	0.94		3.80	-2.12	0		-2.12	1.68	16.56	3%	0.05	1.27
18	2.86	1.10		3.94	-2.12	0		-2.12	1.82	18.38	2%	0.04	1.31
19	2.86	1.24		4.10	-2.12	0		-2.12	1.98	20.36	2%	0.04	1.35
20	2.86	1.42		4.29	-2.12	0		-2.12	2.17	22.52	1%	0.03	1.38



Esta tesis se ha desarrollado en **Gnanomat**, empresa dedicada al diseño, desarrollo y fabricación de nanomateriales basados en grafeno con aplicaciones industriales, especialmente en el sector energético. Esta tesis ha permitido registrar una patente en explotación.



La presente memoria se presenta y defiende en la **Universidad Complutense de Madrid**.

Este proyecto ha sido posible gracias al apoyo de las siguientes instituciones:

Comisión Europea



This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 738864.

Fundación Repsol



Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades



@CDTIoficial